

FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



Máster Interuniversitario en Oceanografía

**DINÁMICA DE GASES CON EFECTO INVERNADERO EN EL
ESTUARIO DEL GUADALQUIVIR EN UNA SITUACIÓN DE
PRIMAVERA**

Presentado por

Jairo Sánchez Rodríguez

Puerto Real, 15 de julio de 2019

D. /Dña. Jesús Forja Pajares, Cargo Catedrático del Dpto. de Química Física de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz y D. /Dña. Abelardo Gómez Parra, Catedrático del Dpto. de Química Física de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz.

HACEN CONSTAR,

Que el trabajo recogido en la Tesis de Master, titulada “Dinámica de gases con efecto invernadero en el estuario del Guadalquivir en una situación de primavera” presentada por el/la alumno/a: Jairo Sánchez Rodríguez, ha sido realizada bajo nuestra dirección.

Considerando que resume su trabajo de investigación y que reúne todos los requisitos legales, autorizamos su presentación y defensa para la obtención del Master de Oceanografía por la Universidad de Cádiz.

En Puerto Real, a 15 de julio de 2019

Fdo: Jesús Forja Pajares

Fdo: Abelardo Gómez Parra

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mis tutores, Jesús y Lalo, por la paciencia depositada, la confianza y por enseñarme que detrás de los gases invernadero hay todo un mundo por conocer. A Dori, por estar dispuesta siempre a ayudar, por enseñarme ser paciente con el cromatógrafo y por el constante apoyo durante todo este tiempo.

A Lola por los consejos en los momentos precisos, por las charlas breves pero intensas y por ayudarme a verlo todo desde distintas perspectivas. Tengo que agradecer a Ana por todas esas horas mirando con desesperación al cromatógrafo, por desconectar y avanzar cuando el colapso asomaba, por haberme tratado como uno más dentro del departamento.

Al consejo de sabios, Javi, Roberto, Víctor y Juan, por haber estado desde prácticamente el inicio de las andaduras hasta ahora que finalizamos el máster, gracias. A Conchi, por estar siempre a mi lado y por hacer de este último año uno de los mejores de mi vida.

A mi hermana, por haber sido mi referente a nivel académico y personal, por haberme motivado a entrar a la universidad, por apoyarme cuando las cosas no salían del todo bien, por haber aguantado mi estrés y por entender que recién levantado no se me puede hablar.

A mi padre, por la educación, el trabajo constante, el cariño, el sacrificio, por querer lo mejor para sus niños. Mamá, gracias por haberte ilusionado con las cosas que conseguía, por intentar entender que es la oceanografía y por haberme empujado cuando más falta me hacía, sin ti no sería ni la mitad de lo que ahora puedo llegar a ser.

“La cura para todo es siempre agua salada: El sudor, las lágrimas o el mar.”

Karen Blixen

Índice

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Gases con efecto invernadero en el océano	5
1.2. Importancia de gases invernadero en estuarios	10
2. OBJETIVOS	12
3. METODOLOGÍA	13
3.1. Área de estudio	13
3.2. Estrategia de muestreo y medidas en continuo	15
3.3. Métodos analíticos	18
3.4. Cálculos de flujos con la atmósfera	19
4. RESULTADOS	21
4.1. Variabilidad espacial	21
4.2. Variabilidad mareal	26
5. DISCUSIÓN	30
5.1. Fuentes de CO ₂ , CH ₄ y N ₂ O	30
5.2. Flujos de CO ₂ , CH ₄ y N ₂ O	42
6. CONCLUSIONES	51
7. BIBLIOGRAFÍA	53

RESUMEN

Se han caracterizado las variaciones longitudinales y con las mareas de la presión parcial de CO₂ y las concentraciones de CH₄ y N₂O en el estuario Guadalquivir en primavera de 2019. Para ello, se han realizado 2 muestreos a bordo del buque UCADIZ bajo distintas condiciones de coeficiente de marea. La presión parcial de CO₂ se ha obtenido a partir del sistema de medición conectado al continuo del barco, y las concentraciones de CH₄ y N₂O se han cuantificado mediante un cromatógrafo de gases.

La concentración de los gases aumenta hacia el interior del estuario debido al aumento de la solubilidad de los gases a bajas salinidades y a las descargas laterales que aportan materia orgánica al sistema. La presión parcial de CO₂ aumenta de 540.6 μatm a 2092.4 μatm , la concentración de CH₄ de 6.53 nM a 58.92 nM y la concentración de N₂O de 6.82 nM a 74.36 nM desde la zona marina hasta la zona fluvial. Durante los ciclos mareales se obtienen mayores concentraciones de los 3 gases durante la bajamar, lo que sugiere que el sistema exporta CO₂, CH₄ y N₂O a la plataforma continental. Los flujos con la atmósfera son más intensos en la zona fluvial (141.24 mmol m⁻² d⁻¹, 58.2 $\mu\text{mol m}^{-2}$ d⁻¹ y 69.99 $\mu\text{mol m}^{-2}$ d⁻¹ para CO₂, CH₄ y N₂O respectivamente) que en la zona marina (4.04 mmol m⁻² d⁻¹, 11.07 $\mu\text{mol m}^{-2}$ d⁻¹ y -1.64 $\mu\text{mol m}^{-2}$ d⁻¹ para CO₂, CH₄ y N₂O, respectivamente). Se observa un aumento medio de los flujos de 2.3 para el CO₂, de 2.85 para el CH₄ y 8.4 para el N₂O entre la pleamar y la bajamar.

ABSTRACT

The longitudinal and tidal variations of the partial pressure of CO₂ and the concentrations of dissolved CH₄ and N₂O in the Guadalquivir Estuary have been studied during Spring of 2019. For this, 2 samplings were carried out on board the UCADIZ under different conditions of tidal coefficient. The partial pressure of CO₂ has been measured continuously with an automated pCO₂ measuring system connected to the ship's continuum and concentrations of dissolved CH₄ and N₂O by gas chromatograph.

The concentration of the gases increases towards the inner part of the estuary due to the increase in the solubility of the gases at low salinities and the lateral discharges that contribute organic matter to the system. The partial pressure of CO₂ increases from 540.60 μ atm to 2092.4 μ atm, the concentration of CH₄ from 6.53 nM to 58.92 nM and the concentration of N₂O from 6.82 nM to 74.36 nM from the marine zone to the fluvial zone. During tidal cycles, higher concentrations were obtained for the 3 gases during low tide, which suggests that the system exports CO₂, CH₄ and N₂O to the continental shelf. Water - air fluxes are more intense in the fluvial zone (141.24 mmol m⁻² d⁻¹, 58.2 μ mol m⁻² d⁻¹ and 69.99 μ mol m⁻² d⁻¹ for CO₂, CH₄ and N₂O respectively) than in the marine zone (4.04 mmol m⁻² d⁻¹, 11.07 μ mol m⁻² d⁻¹ and -1.64 μ mol m⁻² d⁻¹ for CO₂, CH₄ and N₂O, respectively). There is an average increase in fluxes of 2.3 for CO₂, of 2.85 for CH₄ and 8.4 for N₂O between high tide and low tide.

1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera terrestre se compone de una mezcla de gases y desde un punto de vista medioambiental, destacan aquellos que tienen la capacidad de retener la radiación infrarroja procedente de la corteza terrestre. Estos gases se denominan “gases invernadero” y, a pesar de sus bajas concentraciones en la atmósfera, juegan un papel fundamental regulando el clima del planeta. El efecto invernadero es un proceso natural que se ha dado durante millones de años, haciendo que la Tierra sea un lugar más habitable. Sin ese efecto, la temperatura sería, aproximadamente, 33 °C más baja que la actual (Sulzman, 2000; Houghton 2003).

Los gases con efecto invernadero más importantes son el vapor de agua (H₂O), el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O). Obviando el vapor de agua debido a su origen natural, el CO₂ es el que presenta mayor interés debido a que tiene una mayor concentración en la atmósfera. Sin embargo, la capacidad radiactiva del CH₄ y N₂O es de 25 y 298 veces más elevada que la del CO₂ (IPCC, 2013). Las concentraciones en el año 2011 de estos gases en la atmósfera fueron de 390.5 ppm para el CO₂, de 3242 ppb para el N₂O y 1803.2 ppb para el CH₄, excediendo estos valores a los que existían en la época preindustrial en un 40%, 20% y 150%, respectivamente (IPCC, 2013). El aumento de la temperatura superficial está muy ligado a la acción antrópica que genera estos gases, acentuándose bruscamente desde la revolución industrial.

La intensificación del efecto invernadero en la atmósfera tiene como consecuencia el calentamiento de la superficie terrestre en 0.85 °C, que se ha producido entre 1880 y 2012. En el caso del calentamiento oceánico, domina el aumento de energía almacenada, lo que se traduce en un calentamiento en 0.11 °C en los primeros 75 m de la columna de agua a escala global desde 1971 hasta el 2010 (IPCC, 2013; 2014).

1.1. Gases con efecto invernadero en el océano

Debido al intercambio continuo de calor y gases invernadero con la atmósfera, los océanos regulan el clima del planeta (Sarmiento y Gruber, 2002). Los océanos son el principal reservorio de carbono inorgánico, con una cantidad total acumulada unas 50 veces mayor que la existente en la atmósfera. Del mismo modo, en la superficie terrestre se acumulan unas 3 veces más carbono inorgánico que en la atmósfera.

Es este el motivo por el que la concentración de CO₂ en la atmósfera está controlada por el intercambio con estos depósitos activos (Houghton, 2003). Desde la época preindustrial, los océanos han capturado aproximadamente la mitad de las emisiones de CO₂ producidas por la quema de combustibles, lo que demuestra la importancia de este compartimento en el ciclo global del carbono (Raven et al., 2005). La “bomba biológica” y la “bomba física” (*Figura 1*) son los principales mecanismos que regulan el intercambio neto de CO₂ entre la atmósfera y el océano.

Por un lado, la “bomba biológica” consiste en el secuestro de CO₂ en la superficie oceánica por la actividad fotosintética del fitoplancton, convirtiendo el carbono inorgánico disuelto (CID) en carbono orgánico particulado (COP). El COP sedimenta, alcanzando aguas intermedias y profundas, donde se libera nuevamente CID por la oxidación microbiana de la materia orgánica particulada. Dentro de este mecanismo se ha de tener en cuenta también la retirada de C de las aguas superficiales formando parte del carbonato cálcico biogénico (CaCO₃): parte se disuelve al alcanzar la lisoclina en aguas profundas o sobre la superficie del sedimento, y la parte restante queda preservada en el sedimento marino (Sulzman, 2000). La actividad fotosintética tiende a elevar el pH de las masas de agua superficiales, produciendo acidificación en aguas profundas como consecuencia de la oxidación bacteriana. Como el resto del océano, las aguas costeras están afectadas por la acidificación acentuada debido al continuo aporte de CO₂ antropogénico (Gatusso y Hansson, 2011).

Por otro lado, la “bomba física” se debe a la acción conjunta de la circulación termohalina y la solubilidad del CO₂ en el agua de mar (Sarmiento y Gruber, 2002). La solubilidad es controlada por la temperatura y salinidad, mostrando mayor eficiencia en la captación de CO₂ atmosférico en latitudes altas y, por tanto, es mayor la concentración de CO₂ superficial en dichas latitudes. En estas zonas se dan los procesos de formación de masas de agua profunda, lo que supone un transporte de CO₂ desde masas de aguas superficiales con altas concentraciones en CID hacia zonas profundas (Gatusso y Hanson, 2011). Al alcanzar latitudes ecuatoriales, donde la solubilidad disminuye debido al aumento de la temperatura, el afloramiento de las masas de agua enriquecidas en CO₂ hacen que estas zonas actúen como fuentes de CO₂ hacia la atmósfera.

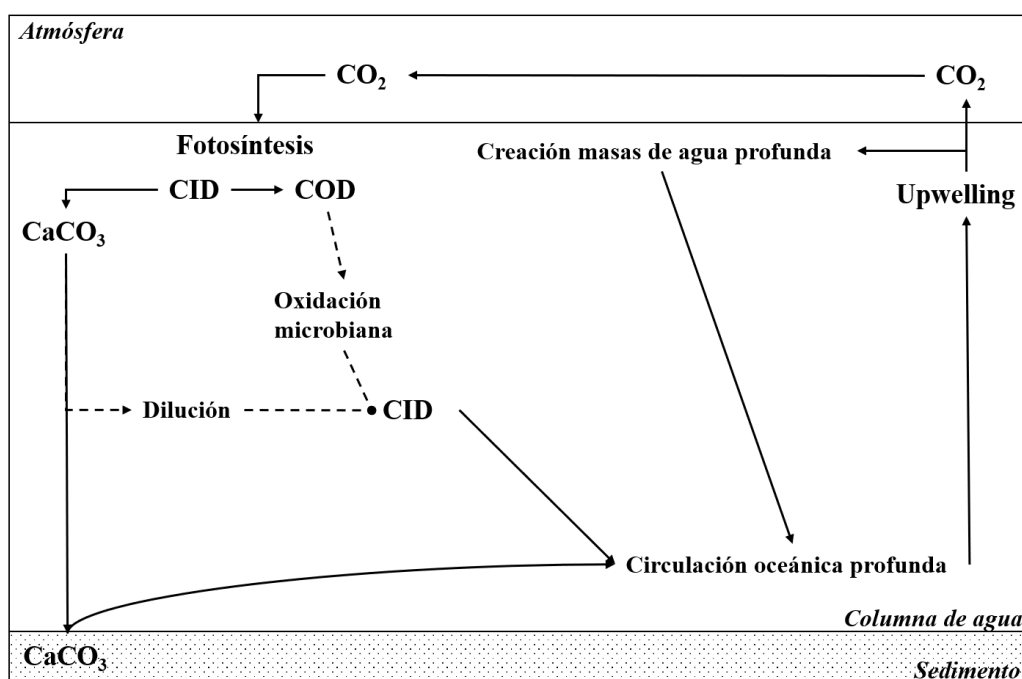
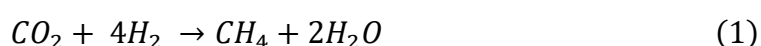


Figura 1. Esquema de la bomba biológica y la bomba física

El CH₄ es el segundo gas con efecto invernadero más importante tras el CO₂. Es el gas orgánico más abundante de la atmósfera, siendo responsable de un 15% del efecto invernadero antropogénico (Forster et al., 2007; Borges et al., 2016). El océano actúa como fuente de este gas, pero supone sólo un 2% de las emisiones globales de CH₄ a la atmósfera (Reeburgh, 2007). Sin embargo, en las zonas costeras las emisiones de CH₄ a la atmósfera son más intensa debido a la entrada directa desde los estuarios y a la producción desde los sedimentos. Por otro lado, las aguas continentales presentan elevadas concentraciones de CH₄ debido a la mayor solubilidad que presenta a bajas salinidades y a la ausencia de sulfatorreducción como mecanismo de oxidación de la materia orgánica en estos sistemas. Además de este origen natural, este gas también se produce como consecuencia de la actividad antropogénica, fundamentalmente por la agricultura y a la ganadería. Las fuentes antropogénicas suponen, aproximadamente, el 60% de las emisiones de CH₄ a la atmósfera (Bange, 2006; Denman et al., 2007).

Inicialmente, la descomposición de materia orgánica en el sedimento consume todo el oxígeno, lo que genera un cambio del sistema de aeróbico a anaeróbico a partir de una cierta profundidad. Una vez que desaparece el oxígeno, la diagénesis de la materia orgánica se produce a través de una serie de mecanismo anaeróbicos que se encuentran bien estratificados en el sedimento: la reducción del manganeso, hierro y sulfato, seguido por la metanogénesis, siendo esta la última consecuencia de la competencia

entre las bacterias reductoras del sulfato y las metanogénicas por un mismo sustrato orgánico (Jørgensen y Kasten, 2006). El CH₄ biogénico se produce exclusivamente por bacterias metanogénicas en los sedimentos, de forma que su concentración tiene a aumentar con la profundidad por debajo del fondo marino (Reeburgh, 2007). A pesar de la existencia de procesos de oxidación de metano en los sedimentos, una parte considerable del metano biogénico escapa a la columna de agua, y de esta a la atmósfera, contribuyendo así a la acumulación de gases invernadero en la atmósfera (Ivanov et al., 2002). Las principales reacciones de metanogénesis son la reducción del CO₂ (1) y la fermentación materia orgánica (2) (Reedburgh, 2007):



Cabe destacar que, en el medio marino, existen otras fuentes de CH₄ que no tienen un origen biogénico, como son los volcanes de fango o las macrofiltraciones de CH₄ termogénico (Kvenvolden y Rogers, 2005). Los volcanes de fango son estructuras eficientes en el transporte del CH₄ contenido en los sedimentos a la columna de agua, y potencialmente, a la atmósfera (Dimitrov, 2003).

El N₂O es un potente gas con efecto invernadero, siendo unas 298 veces más efectivo que en el CO₂ en el calentamiento global, y presenta un tiempo de residencia de unos 114 años en la atmósfera tras su emisión (IPCC, 2013). Por otro lado, el N₂O presente en la estratosfera es la principal fuente de radicales de óxido nítrico que contribuyen a la destrucción de la capa de ozono (Stenke y Grewe, 2005; Portman et al., 2012). La concentración de N₂O aumenta en la atmósfera debido a la intensificación de la agricultura para cubrir la demanda alimenticia, ya que el uso de fertilizantes facilita la producción de N₂O en los suelos. Parte de este gas producido en los campos de cultivos, llega a los sistemas fluviales mediante escorrentías y a los sistemas costeros a través de los estuarios. Otras fuentes antropogénicas importantes de N₂O son la quema de combustibles fósiles y las actividades industriales (IPCC, 2013). Por otro lado, los océanos y las zonas costeras actúan como fuentes de N₂O a la atmósfera, contribuyendo, respectivamente, en un 20% y un 10% de las emisiones globales de N₂O a la atmósfera (Liss y Johnson, 2014). En los ambientes acuáticos, el N₂O se produce como un producto intermediario durante la desnitrificación y como un subproducto durante la

nitrificación. Estos procesos pueden darse en la columna de agua, en los sedimentos y en el interior de partículas de materia orgánica en suspensión (Bange, 2008).

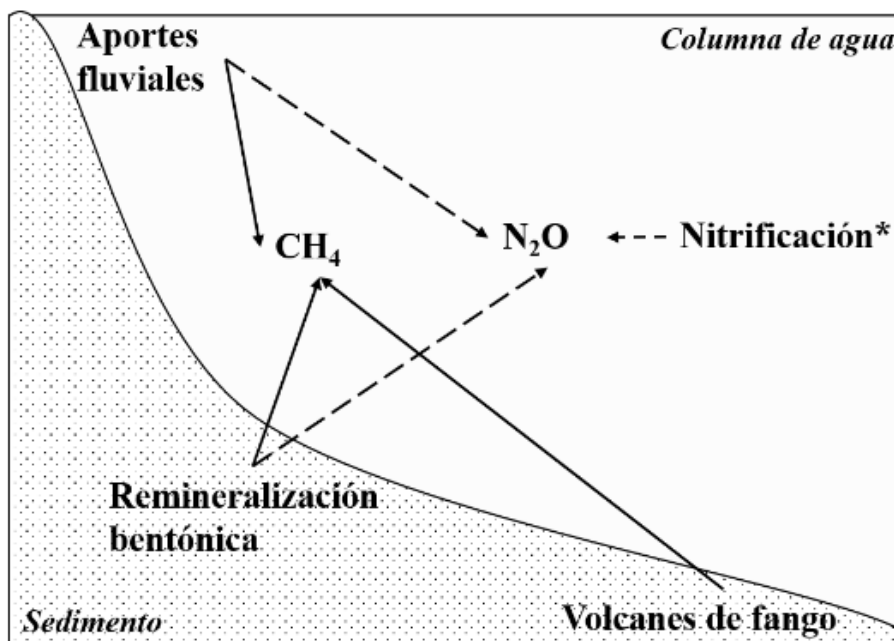
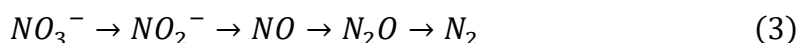
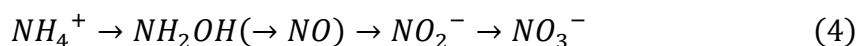


Figura 2. Esquema de las principales fuentes para el metano (CH_4) y para el óxido nitroso (N_2O) en los sistemas marinos.

La desnitrificación consiste en la reducción anaerobia de nitrato (NO_3^-) a nitrógeno gaseoso (N_2). En dicha reducción (3), el N_2O es un producto intermedio con unas condiciones óptimas para su formación como son la abundancia de materia orgánica, altas concentraciones de NO_3^- y ausencia de oxígeno disuelto.



La otra reacción, la nitrificación (4), consiste en la oxidación aerobia de amonio (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-). El N_2O puede formarse, en determinadas condiciones, a partir de la hidroxilamina (NH_2OH) o del óxido de nitrógeno (NO) (Arp y Stein, 2003; Stein y Yung, 2003).



La nitrificación es la principal fuente de N_2O en ambientes oceánicos, ya que la desnitrificación solo aporta un 7% de la producción de N_2O (Freing et al., 2012).

1.2. Importancia de gases invernadero en estuarios

Las zonas costeras suponen la conexión entre los continentes, el océano y la atmósfera, y suponen sólo el 7% de la superficie oceánica (Gattuso et al., 1998; Wollast, 1998). Sin embargo, juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos debido a los aportes de materia orgánica y nutrientes desde los ríos, y a los intercambios de energía y materia con el océano abierto, lo que se traduce en una alta productividad de dichas zonas (Gattuso et al., 1998; Borges, 2005). De esta forma, las zonas costeras contribuyen al 20% de la productividad primaria oceánica (Wollast, 1998). Los estuarios son sistemas muy dinámicos caracterizados por fuertes gradientes fisicoquímicos debido a la intensa variación de salinidad, a la actividad biológica y a la resuspensión de sedimentos (Gattuso et al., 1998).

Existe una importante controversia respecto al comportamiento de las zonas costeras como sumidero o fuente de CO_2 . Aunque los océanos actúan como sumideros de CO_2 , los estuarios, junto con las marismas, actúan como fuentes de CO_2 a la atmósfera (Abril et al., 2000; Borges y Abril, 2011), con altas concentraciones de CO_2 debido a la degradación del carbono orgánico disuelto y particulado además de otros procesos anaeróbicos. Si se exceptúan los estuarios y marismas, las zonas costeras funcionan como sumideros de CO_2 , haciendo que el CO_2 capturado por los océanos aumentara un 24% (Borges, 2005). Los aportes continentales a través de los ríos son una de las mayores fuentes de alcalinidad al mar y uno de los mecanismos fundamentales que controlan el estado de saturación del CaCO_3 en el océano (Sundquist, 1993). Una de las principales fuentes de alcalinidad y carbono inorgánico al agua de río es la erosión química del suelo, proceso que a nivel global genera una importante captación de CO_2 desde la atmósfera. La mayoría de las emisiones de CO_2 globales a la atmósfera se dan las latitudes tropicales y subtropicales, ya que las elevadas temperaturas hacen que sus aguas están sobresaturadas de carbono (Borges et al., 2005; Raymond et al., 2013). Respecto a las emisiones oceánicas para el N_2O , las zonas costeras suponen entre el 35% y 60% de las emisiones oceánicas totales (Bange et al., 1996; Seitzinger et al., 2000). Referido al CH_4 , las zonas costeras contribuyen en un 75% a las emisiones oceánicas de dicho gas (Bange et al., 1994). Las emisiones de los estuarios europeos oscilan entre $0.29 \text{ Tg CH}_4 \text{ año}^{-1}$ (Upstill-Goddard y Barnes, 2016) y $0.63 \text{ Tg CH}_4 \text{ año}^{-1}$ (Bange, 2006).

En ríos no alterados por la acción humana, las emisiones de CO₂ y CH₄ están reguladas por la degradación de la materia orgánica y por los aportes laterales (Abril et al., 2014; Borges et al., 2018). En el caso de ríos influenciados por la acción antrópica, la dinámica de estos tres gases se encuentra muy modificada. La presencia de aguas residuales favorece la degradación de materia orgánica y la producción de CO₂ y CH₄ (Abril et al., 2000). La influencia humana está favoreciendo las emisiones de N₂O a la atmósfera, donde se estima que el 91% de las emisiones de este gas desde ríos, estuarios y márgenes continentales se deben a causas antropogénicas (Seitzinger et al., 2000). Esto se traduce en una sobresaturación de N₂O en la columna de agua, haciendo que las zonas costeras con fuerte influencia antrópica, en general, actúen como fuente de estos gases a la atmósfera (Bange et al., 1994; Borges y Abril, 2011; Borges et al., 2018).

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo consiste en la caracterización de la dinámica espacial y mareal del dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) en el estuario del Guadalquivir en una situación de primavera bajo 2 condiciones diferentes del coeficiente de marea. Para su realización se formularon los siguientes objetivos específicos.

- Cuantificar la concentración de CO_2 , CH_4 y N_2O en las muestras superficiales a lo largo del estuario del Guadalquivir y en ciclos mareales en su desembocadura.
- Interpretar la distribución de los tres gases, así como su variabilidad espacial y con las mareas, en base a las variaciones de temperatura, salinidad, pH y las concentraciones de oxígeno disuelto, clorofila y nutrientes en el sistema.
- Establecer los flujos agua-atmósfera de CO_2 , CH_4 y N_2O en el sistema estuárico y estimar si la zona se comporta como fuente o sumidero de dichos gases a la atmósfera.

3. METODOLOGÍA

3.1. Área de estudio

El estuario del Guadalquivir (*Figura 3*) se sitúa en el suroeste de la Península Ibérica, con una longitud de 110 km desde la desembocadura en Sanlúcar de Barrameda hasta su límite fluvial en la presa de Alcalá del Río (Díez-Minguito et al., 2012), y su cuenca cubre un área próxima a las 185000 ha (Rodríguez-Ramírez et al., 2019). Por su caudal, se trata del sistema estuárico más importante de la cuenca suratlántica de la península ibérica. El río nace a unos 1400 m sobre el nivel del mar en la sierra de Cazorla, tiene 680 km de longitud y una cuenca de drenaje entorno a los 63822 km². Dicha cuenca se encuentra dividida en dos: una de origen silíceo al norte y al sur una de origen carbonatado, contribuyendo a la alta concentración de sólidos en suspensión y carbonatos disueltos en el estuario. La anchura del estuario varía de 800 m en la desembocadura a 150 m en la cabecera (Díez-Minguito et al., 2012; Rodríguez-Ramírez et al., 2019). La influencia de la marea llega hasta la presa de Alcalá del Río, es decir, hasta donde la acción del hombre ha limitado su influencia (Álvarez et al., 2001; Navarro et al., 2012). El canal navegable presenta una profundidad media de 7.1 m (Díez-Minguito et al., 2012), lo que permite la navegación desde Sanlúcar hasta el puerto de Sevilla, siendo el único río navegable en España. Sin embargo, se precisan dragados periódicos para mantener una profundidad mínima de 6.5 m, generando episodios de elevada turbidez en el estuario (Navarro et al., 2011).

En el interior del estuario las mareas son de tipo semidiurno y de rango mesomareal, y se encuentran muy condicionadas por la dinámica del Océano Atlántico (Álvarez et al., 2001). El intervalo máximo de la altura de marea es de unos 3.5 m en la desembocadura durante las mareas vivas de primavera (Ruiz et al., 2015). Las actuaciones antrópicas a lo largo del curso fluvial han modificado sus características naturales. La construcción de la esclusa de Sevilla, que elimina el efecto de marea en el puerto de la misma ciudad, ha provocado que su caudal se vea reducido desde 1945 en 3000 m³ s⁻¹, pasando de un promedio de 5000 m³ s⁻¹ a 2000 m³ s⁻¹ (Rodríguez-Ramírez et al., 2019). Todos estos factores hacen que la amplitud de onda en la cabeza del estuario no sufra amortiguamiento, siendo el resultado del efecto combinado de la fricción y la resonancia en el canal (Álvarez et al., 2001).



Figura 3. Mapa del estuario del Guadalquivir ubicado al suroeste de la Península Ibérica, y que desemboca en la plataforma oriental del Golfo de Cádiz.

El estuario presenta un carácter estacional, con breves periodos de intensas lluvias en los meses de febrero y marzo, y sequías muy marcadas y temperaturas cálidas en prácticamente la totalidad del año, típico del clima Mediterráneo (Costa et al., 2009). El régimen de tormentas depende, en gran medida, de los vientos que influyan en la zona, estando favorecidas en situaciones de vientos del sur y suroeste. Durante los periodos de intensas lluvias aumentan las descargas desde la presa de Alcalá del Río, lo que provoca que el estuario deje de estar dominado por las mareas y predomina un régimen fluvial (Díez-Minguito et al., 2013). Este fenómeno hace que el nivel del agua aumente y se produzcan las denominadas crecidas (Costa et al., 2009). Como consecuencia, las altas descargas de agua dulce provocan una mayor concentración de sólidos en suspensión (Losada et al, 2017).

A lo largo del estuario se encuentra una amplia zona de marismas protegidas que forman parte del Parque Nacional de Doñana (Ruiz et al., 2015). Sin embargo, tanto el propio estuario como las zonas adyacentes se han visto muy alteradas en los últimos 50 años por la acción antrópica, haciendo que desaparezca una gran parte de los humedales (más de un 80% del área), marismas y bosques para dar lugar a tierras de cultivo, invernaderos y asentamientos urbanos (Díez-Minguito et al., 2012; Ruiz et al., 2015). La construcción de embalses para satisfacer la demanda agrícola ha disminuido la entrada de aguas al estuario en un 60% de 1931 a 2000, siendo menor en los años de

sequía (Ruiz et al., 2015). De entre todos los cambios destaca la intensa urbanización en toda la cuenca, aumentando al mismo tiempo la superficie dedicada a usos antrópicos (Navarro et al., 2011; Contreras, 2013). Todos estos factores, han provocado variaciones en el régimen de descargas de agua dulce, lo que favorece la paulatina salinización del río, así como la aparición de periodos de turbidez por la renovación de aguas, y el aumento de nutrientes y metales pesados en el cauce.

3.2. Estrategia de muestreo y medidas en continuo

3.2.1. Estrategia de muestreo

La toma de muestras se realizó durante la campaña MIOUCA-2019-TFM, en dos fases diferentes, la primera del 19 al 21 de marzo y la segunda del 9 al 10 de abril, a bordo del Buque Oceanográfico UCADIZ. El coeficiente de marea para la primera fase fue de 1.11, mucho mayor que el 0.73 dado durante la segunda. Las descargas de agua dulce procedentes desde la presa de Alcalá del Río fueron de $792.66 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en el mes de marzo y de $365.09 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en el mes de abril (<http://www.chguadalquivir.es/saih/>)

Tabla 1. Coordenadas de las estaciones de muestreo en los transectos longitudinales realizados en marzo (GD4) y en abril (GD5).

Cód. Muestra	Latitud	Longitud	Cód. Muestra	Latitud	Longitud
GD4-1	36°46'1.09"N	6°29'52.76"O	GD5-1	-	-
GD4-2	36°45'58.50"N	6°28'45.48"O	GD5-2	36°45'50.40"N	6°27'28.80"O
GD4-3	36°45'51.12"N	6°27'42.06"O	GD5-3	36°46'8.40"N	6°26'24.00"O
GD4-4	36°45'42.24"N	6°27'2.94"O	GD5-4	36°46'37.20"N	6°24'14.40"O
GD4-5	36°46'36.30"N	6°24'20.76"O	GD5-5	36°47'9.60"N	6°22'30.00"O
GD4-6	36°46'37.92"N	6°24'13.68"O	GD5-6	36°47'34.80"N	6°21'14.40"O
GD4-7	36°46'57.06"N	6°23'9.12"O	GD5-7	36°47'49.20"N	6°20'27.60"O
GD4-8	36°47'9.84"N	6°22'29.22"O	GD5-8	36°48'39.60"N	6°20'60.00"O
GD4-9	36°47'30.90"N	6°21'17.40"O	GD5-9	36°47'46.32"N	6°20'37.68"O
GD4-10	36°48'3.48"N	6°20'36.00"O	GD5-10	36°47'52.44"N	6°20'28.68"O
GD4-11	36°49'6.72"N	6°20'50.94"O	GD5-11	36°48'43.20"N	6°20'34.80"O
GD4-12	36°50'48.60"N	6°21'27.24"O	GD5-12	36°50'31.20"N	6°21'25.20"O
GD4-13	36°52'39.42"N	6°20'59.82"O	GD5-13	36°52'19.20"N	6°21'3.60"O
GD4-14	36°54'14.88"N	6°18'58.20"O	GD5-14	36°54'10.80"N	6°19'22.80"O
GD4-15	36°54'31.20"N	6°16'20.58"O	GD5-15	36°54'10.80"N	6°15'57.60"O
GD4-16	36°54'5.52"N	6°13'15.00"O	GD5-16	36°55'48.00"N	6°11'24.00"O
GD4-17	36°58'39.84"N	6°10'11.52"O	GD5-17	37° 2'38.40"N	6° 6'14.40"O
GD4-18	37° 9'44.96"N	6° 6'17.24"O	GD5-18	37° 9'50.40"N	6° 6'18.00"O
GD4-19	37°13'51.92"N	6° 3'50.36"O	GD5-19	37°14'16.80"N	6° 3'43.20"O
GD4-20	37°17'20.83"N	6° 2'45.74"O	GD5-20	37°16'58.80"N	6° 2'52.80"O

Para ambas fases se llevó a cabo un transecto desde Coria del Río (*Figura 2*) hasta la desembocadura del Guadalquivir (20 estaciones), con la finalidad de estudiar la variabilidad espacial. Los transectos longitudinales se realizaron a favor del gradiente de salinidad, comenzando desde la zona menos salina hacia la desembocadura, tomando muestra cada 2.5 unidades de salinidad aproximadamente. Por otro lado, y con objeto de estudiar la variabilidad debida a la dinámica mareal, se llevó a cabo un muestreo de tipo circadiano (*Figura 4*) a la altura del puerto de Bonanza con una duración de 25 horas. Todas las muestras tomadas corresponden a la parte superficial de la columna de agua. Durante el desarrollo de la segunda fase, debido a problemas técnicos, no pudo tomarse la estación de muestreo más externa del transecto longitudinal (GD5-1).

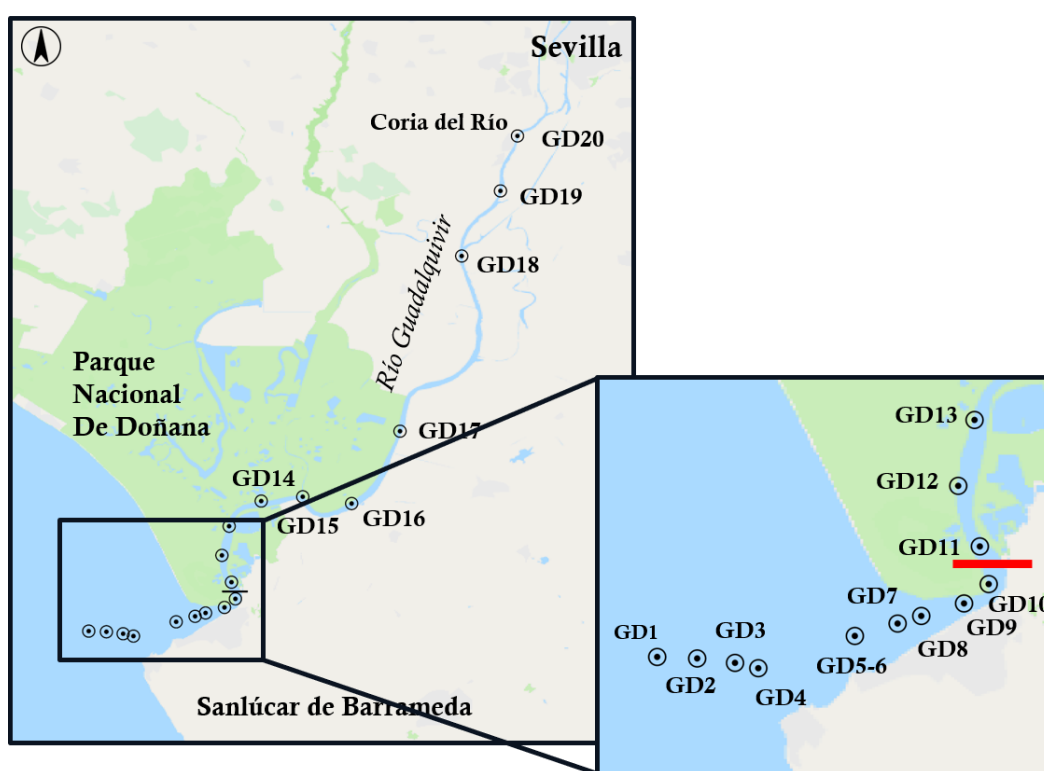


Figura 4. Mapa del estuario del Guadalquivir donde se muestran la localización de las estaciones de muestreo, para el transecto longitudinal (GD) y para el ciclo circadiano (CGD), correspondientes a la fase realizada en marzo de 2019.

Para la cuantificación de CH_4 y N_2O , las muestras fueron tomadas por duplicado en frascos Winklers de 250 mL procurando que no quedaran burbujas de aire en su interior. A cada frasco se le añadió 250 μL de una disolución saturada de HgCl_2 para inhibir procesos microbiológicos, y se sellaron con grasa Apiezon® para prevenir el intercambio gaseoso con la atmósfera. Estas muestras se almacenaron en oscuridad para evitar procesos fotoquímicos y a temperatura estable hasta el momento de su análisis. Las muestras discretas para oxígeno disuelto (OD) se tomaron con Winklers

oceanográficos, se fijaron rápidamente para evitar cambios debido a procesos de fotosíntesis o respiración, y se almacenaron en oscuridad hasta su medida.

Las muestras de carbono orgánico disuelto (DOC), clorofila (Cla) y nutrientes se tomaron a partir de un frasco de 500 mL, que se dejó decantar entre 30 y 60 minutos para disminuir el contenido de sólidos en suspensión. Posteriormente, se filtraron por vacío a través de filtros de 0.7 μm (Whatman GF-F) previamente calcinados (450 °C durante 2 horas) para eliminar trazas de materia orgánica y amonio. Tras el filtrado, se llenaron 3 tubos de 10 mL para la cuantificación de nutrientes y se congelaron a -20 °C hasta su medición con un autoanalizador (Skalar, San Plus). Además, se tomaron 2 botes de 20 mL para la cuantificación de DOC, que se congelaron a -20 °C hasta su posterior medición mediante un analizador TOC (Analytik-Jena, multi N/C3100). Finalmente, los filtros fueron congelados a -20 °C y empleados para la cuantificación espectrofluorimétrica de Cla (JASCO, FP-8300).

3.2.2. Medidas en continuo

Las variables salinidad (S), temperatura (T), OD, pH, turbidez, fluorescencia y presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2) en las aguas superficiales fueron adquiridas a partir de los equipos conectados al continuo del barco. Estas mediciones fueron centralizadas en la base de datos creada por el analizador en línea de pCO_2 (SubCtech, OceanPack Rack/AUMS).

S y T se midieron con un termosalinógrafo (Seabird, SBE-45) y la concentración de OD mediante un sensor (Aanderaa, Optode 3835). Las medidas en continuo de pH se realizaron mediante un electrodo de vidrio (SubCtech/Meinsberg, MV-4010U).

El sistema de medición SubCtech, OceanPack permite la medición *in-situ* del pCO_2 disuelto presente en el agua superficial mediante un módulo específico (SubCtech, pCO_2 -MK2).

El sistema se basa en una equilibración entre la corriente de agua superficial y una fase gaseosa mediante una membrana semipermeable al CO_2 , posteriormente se miden los cambios de concentración de CO_2 en la fase gaseosa mediante un analizador de infrarrojos no dispersivo (LI-COR®, 7000). Antes de iniciar la medición, el equipo se equilibra con dos patrones gaseosos de CO_2 (LINDE), con concentraciones de 597.99 ppm y 998.77 ppm. Estas concentraciones son sensiblemente inferiores a las encontradas en la zona interna del estuario (hasta 6000 ppm). No obstante, el fabricante

del equipo de medida de pCO₂ asegura variaciones lineales hasta valores de 10000 ppm (Manual SubCtech OceanPack RACK MK2 ENG v7-6 LoRes, 2017)

La medida en continuo de la turbidez se obtuvo mediante un turbidímetro en línea (Seapoint, Turbidity Meter), que proporciona una salida en FTU (Unidad de Turbidez de la Formazina), con una escala de 0 FTU a 1000 FTU. Sus valores no tienen una respuesta lineal a partir de 750 FTU. Por otro lado, la fluorescencia en continuo se registró con un fluorímetro (SmartDI[®], Turner 10AU) que genera una salida en una escala de 0 a 5 V.

3.3. Métodos analíticos

La determinación del OD se realizó mediante una adaptación del método iodométrico tradicional de Winkler (Grasshoff y Ehrhardt, 1983). El método se basa en la oxidación cuantitativa del hidróxido de manganeso formado con el ion ioduro y la valoración del yodo liberado. Esta concentración se cuantifica mediante un valorador potenciométrico (Metrohm, 905). Para ello, se utiliza un electrodo combinado de potencial REDOX (Metrohm, ref. 0431.100) y tiosulfato sódico (0.01 M) como solución valorante. La Utilización Aparente de Oxígeno (AOU) se calculó usando la expresión de solubilidad propuesta por Weiss (1974). Con objeto de disponer de un registro en continuo de la concentración de OD en aguas superficiales, se procedió a la calibración del sensor de OD utilizando las concentraciones determinadas de forma analítica.

De la misma forma, los datos en continuo de pH fueron calibrados a partir de medidas potenciométricas de pH en la escala total (Methrom, 905) utilizando un electrodo combinado de vidrio (Methrom, 6.0253.100)

Las concentraciones de CH₄ y N₂O disueltos se determinaron utilizando un cromatógrafo de gases (Bruker[®], GC-450). El equipo se calibró diariamente con cuatro patrones estándar preparados por LINDE. Las concentraciones de CH₄ y N₂O fueron, respectivamente, 1.95 ppm y 0.30 ppm en el primer patrón, 3.00 ppm y 0.40 ppm en el segundo, 10.06 ppm y 0.47 ppm en el tercero y 100.00 ppm y 2.00 ppm en el último.

Para el análisis de los gases se toman 25 g (\pm 0.01 g) de la muestra mediante el uso de una jeringa de cristal (Agilent P/N 5190-1547) de 50 ml. La jeringa es pesada para conocer el volumen exacto de la muestra y posterior a la pesada, se le inyectan 25 ml del primer patrón para realizar la equilibración. La jeringa se agita durante 5 minutos,

dejando 5 minutos de reposo antes de inyectarla en el cromatógrafo de gases. El procedimiento se realiza por duplicado para cada Winkler.

El análisis de CH₄ y N₂O se realiza de forma simultánea gracias a la configuración del instrumento. Una electroválvula permite la inyección de la muestra, en dos *loops* conectados a diferentes columnas cromatográficas y detectores (Burgos et al., 2015).

La concentración de CH₄ y N₂O se calcula a partir de las medidas realizadas sobre el espacio de cabeza de las muestras, usando las solubilidades propuestas por Wiesenburg y Guinasso (1979) para el CH₄ y por Weiss y Price (1980) para el N₂O, para calcular la concentración inicial en las muestras de agua. Los valores de saturación de CH₄ y N₂O, expresadas en porcentaje, se calculan como el cociente de la concentración del gas disuelto y la solubilidad en el agua.

3.4. Cálculos de flujos con la atmósfera

El cálculo de los flujos de gases a través de la interfase océano-atmósfera se realiza a partir de la siguiente expresión:

$$F = k(C_w - C^*)$$

Donde k (cm h⁻¹) es la velocidad de transferencia del gas, C_w (μM) es la concentración del gas en el agua y C^* (μM) es la solubilidad propuesta por Weiss y Price (1980) para el N₂O y Wiesenburg y Guinasso (1979) para el CH₄, que dependen de la concentración en la atmósfera, la temperatura y la salinidad de la muestra. Para el CO₂ el coeficiente de solubilidad es el propuesto por Weiss (1974). Un flujo positivo indica transferencia del gas del agua a la atmósfera.

Las concentraciones en la atmósfera de CO₂ (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gldata.html>), N₂O (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/insitu/cats/conc.php?site=mlo&gas=n2o>) y CH₄ (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trendsch4/>) fueron obtenidas a partir de la página web oficial de la NOAA. Para los tres gases se toman los valores medios mundiales para los dos meses en los que se realizó la campaña. Los valores utilizados para la concentración de estos gases en la atmósfera son 331.94 ppb, 1865.4 ppb y 411.04 ppm respectivamente para N₂O, CH₄ y CO₂.

La velocidad de transferencia (k) se calcula usando la parametrización propuesta para sistemas costeros por Jiang et al. (2008):

$$K = 0,314 u^2 - 0,436 u + 3,990 (Sc/600)^{-0.5}$$

Donde u es la velocidad del viento a 10 m de altura ($m s^{-1}$) y Sc es el número de Schmidt para cada gas, calculado a partir de las formulaciones propuestas por Wanninkhof (2014) para salinidades 0 y 35, suponiendo que el número de Schmidt varía linealmente con la salinidad. 660 es el valor Sc en agua de mar a 20 °C. Los datos de velocidad de viento se han obtenido de una estación meteorológica del Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera (IFAPA, Junta de Andalucía). Los datos están disponibles online en: <https://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/ifapa/ria/servlet/FrontController?acti%20on=Static&url=coordenadas.jsp&cprovincia=41&cestracion=3>.

Para el mes de marzo la velocidad del viento fue de $1.93 m s^{-1}$ y en abril de $3.45 m s^{-1}$. Los datos corresponden al promedio de los días de duración de la campaña para ambos meses.

4. RESULTADOS

4.1. Variabilidad espacial

En este apartado se presenta la evolución espacial hacia el interior del estuario de las distintas variables recogidas en este estudio, tomando como referencia la estación externa en el transecto longitudinal.

En la *Tabla 2* se presentan los valores medios y las desviaciones estándar de salinidad (S), temperatura (T), turbidez, fluorescencia, clorofila (Cla), carbono orgánico disuelto (DOC), pH, nitrito más nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$), amonio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}), silicato (SiO_2), presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y utilización aparente de oxígeno (AOU) en los meses de marzo (GD4) y abril (GD5) de 2019, diferenciando entre valores encontrados en la zona marina y en la zona fluvial.

Tabla 2. Valores medios y desviación estándar en la zona marina y fluvial de salinidad (S), temperatura (T), turbidez, fluorescencia, clorofila (Cla), carbono orgánico disuelto (DOC), pH, nitrito más nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$), amonio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}), silicato (SiO_2), presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y utilización aparente de oxígeno (AOU) en los meses de marzo (GD4) y abril (GD5) de 2019.

	GD4		GD5	
	Marina	Fluvial	Marina	Fluvial
S	36.27 ± 0.04	0.14 ± 0.17	35.46 ± 0.68	0.19 ± 0.19
T (°C)	18.99 ± 0.05	20.24 ± 0.12	19.43 ± 0.14	19.77 ± 0.17
Turbidez (FTU)	133.5 ± 20.8	996.6 ± 0.01	363.3 ± 61.9	996.5 ± 0.03
Fluorescencia (V)	1.10 ± 0.01	2.75 ± 0.52	0.41 ± 0.05	1.86 ± 0.19
Cla ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3.77 ± 0.57	3.29 ± 0.74	0.97 ± 0.71	2.43 ± 1.03
DOC (μM)	113.2 ± 25.6	341.9 ± 11.0	97.0 ± 13.7	340.1 ± 13.3
pH	8.40 ± 0.01	7.80 ± 0.15	8.31 ± 0.02	7.92 ± 0.24
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (μM)	1.51 ± 0.41	243.88 ± 19.82	10.14 ± 4.45	171.98 ± 3.81
NH_4^+ (μM)	0.94 ± 0.43	0.93 ± 0.34	2.23 ± 0.74	1.51 ± 0.65
PO_4^{3-} (μM)	0.04 ± 0.02	1.56 ± 0.21	0.47 ± 0.07	2.28 ± 0.16
SiO_2 (μM)	3.37 ± 0.55	90.83 ± 5.11	4.86 ± 1.90	79.44 ± 20.36
pCO_2 (μatm)	540.6 ± 16.9	2092.4 ± 524.2	546.6 ± 20.3	2027.9 ± 716.5
CH_4 (nM)	7.45 ± 0.34	58.92 ± 12.78	6.53 ± 0.25	44.26 ± 13.98
N_2O (nM)	6.82 ± 0.79	74.36 ± 23.97	6.92 ± 0.92	62.52 ± 28.96
AOU (μM)	-52.19 ± 3.23	150.28 ± 46.98	-33.63 ± 6.38	158.64 ± 65.88

4.1.1 Variables físicoquímicas

En la *Figura 5* se muestra la variación hacia el interior del estuario de la S, T, turbidez, fluorescencia, Cla y DOC

La salinidad presenta un comportamiento similar en ambas fases de la campaña, tendiendo a disminuir hacia el interior del sistema estuárico. Se registran valores cercanos a 36 en la zona marina del estuario y próximos a 0.2 en la zona alta situada en Coria del Río, a unos 75 km de la desembocadura. Las temperaturas mínimas se registran en la desembocadura, con 18.99 °C en GD4 y de 19.43 °C en GD5. Sin embargo, el aumento de la temperatura a lo largo del estuario es mayor en GD4, alcanzando 20.24 °C en la estación más interna, con respecto a los 19.94 °C registrados en GD5 en esta zona. En ambas fases se obtiene un máximo entorno a los 18 km de la desembocadura que disminuye durante 10 km para posteriormente tender a aumentar nuevamente en la zona alta.

La turbidez aumenta hacia el interior del estuario, y la señal del sensor se satura a los 11.75 km en GD4 y a los 17.40 km en GD5. A partir de esta distancia, la turbidez permanece por encima de 1000 FTU hasta la zona fluvial. La fluorescencia aumenta hacia el interior del estuario y alcanza sus valores máximos a unos 40 km de la desembocadura, en la zona donde se encuentra el tapón de turbidez. Posteriormente, la fluorescencia disminuye hacia la zona más interna, con valores de 2.47 V para GD4 y de 2.00 V para GD5. Este descenso de la fluorescencia coincide con una disminución aparente de la turbidez en las muestras discretas que se han tomado.

La evolución de concentración de clorofila hacia el interior del sistema difiere en ambas fases. En las estaciones externas, los valores obtenidos durante GD4 son mucho mayores a los registrados en GD5, por encima de 3 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en GD5 no se superan los 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. A una distancia entre 5 y 10 km desde la desembocadura, la concentración de clorofila desciende hasta 0.66 $\mu\text{g L}^{-1}$. A partir de esta distancia, el comportamiento de la Cla es similar en ambos muestreos, presentando un máximo relativo al comienzo del tapón de turbidez y un aumento en la zona más interna del estuario, donde se alcanzan concentraciones próximas 3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por tanto, existe un desacoplamiento entre la señal de fluorescencia del sensor y la concentración de Cla, que podría explicarse por las elevadas cantidades de materia orgánica fluorescente (FDOM) que se observan en el tapón de turbidez (García-Delgado, 2018).

Por otro lado, la concentración de carbono orgánico disuelto varía de manera análoga en ambas fases, con valores mínimos entre 80 μM y 100 μM en desembocadura y próximos a 300 μM a partir del kilómetro 24.

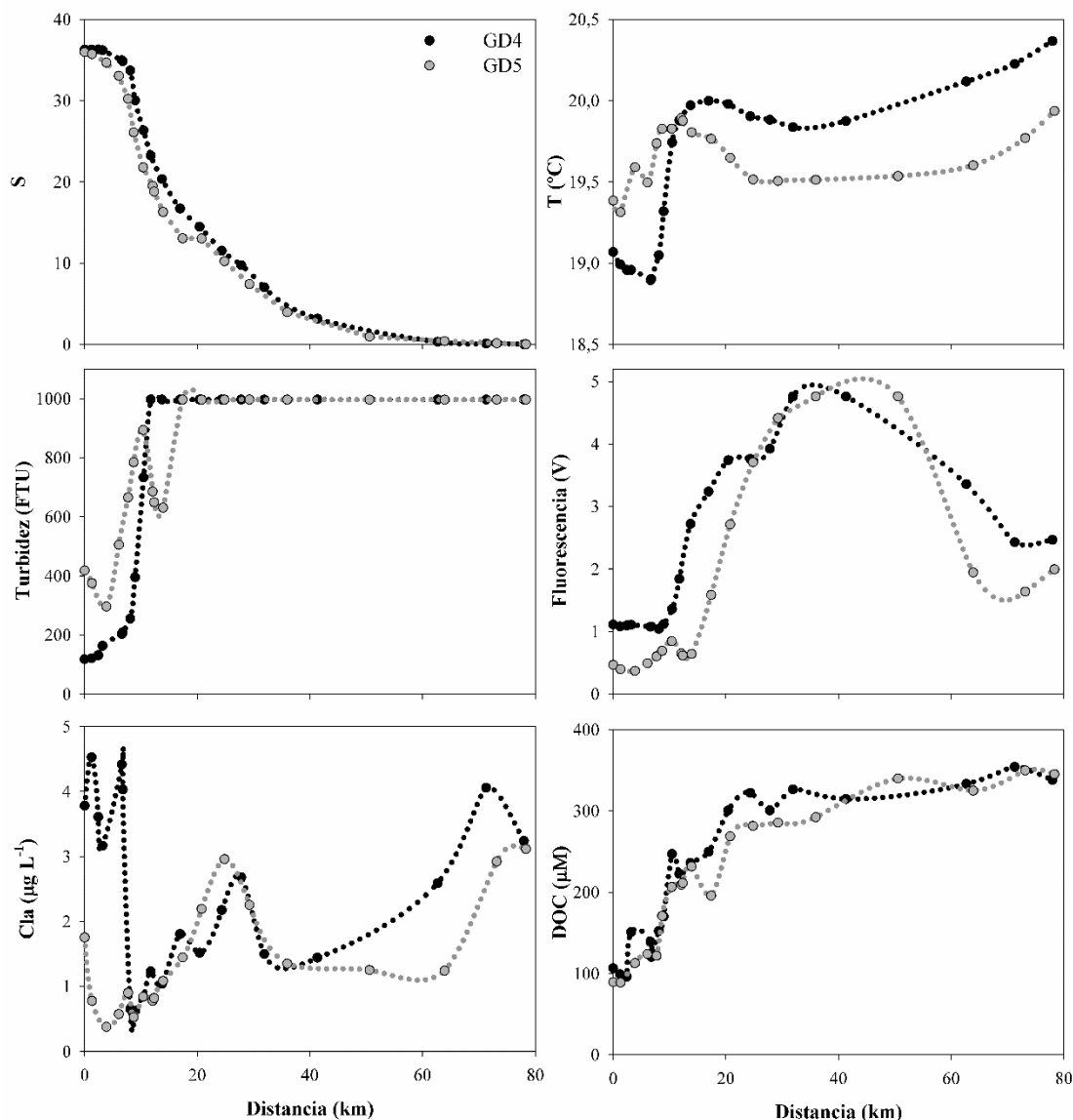


Figura 5. Evolución de la salinidad (S), temperatura (T), turbidez, fluorescencia, clorofila (Cla) y carbono orgánico disuelto (DOC) hacia el interior del estuario Guadalquivir en los meses de marzo (GD4) y abril (GD5) de 2019.

4.1.2 Variables biogeoquímicas

En la *Figura 6* se muestra la variación longitudinal de las concentraciones de nitrato más nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$), amonio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) y silicato (SiO_2) en el estuario del Guadalquivir para GD4 y GD5.

La concentración de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ tiende a aumentar de 2 μM en la desembocadura hasta valores por encima de 250 μM en la zona del tapón de turbidez, a unos 40 km en GD4 y

unos 20 km en GD5. Por otro lado, NH_4^+ presenta sus máximos mucho más cerca de la desembocadura, a unos 9 km en ambas fases, disminuyendo hasta valores por debajo de $3 \mu\text{M}$ hacia el interior del estuario.

Las variaciones de la concentración de PO_4^{3-} es similar a la encontrada para $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, con máximos al comienzo del tapón de turbidez ($4.02 \mu\text{M}$ en GD4 y $3.89 \mu\text{M}$ en GD5), y una disminución hacia el interior del sistema, donde se obtienen valores de $1.34 \mu\text{M}$ en GD4 y $2.46 \mu\text{M}$ en GD5.

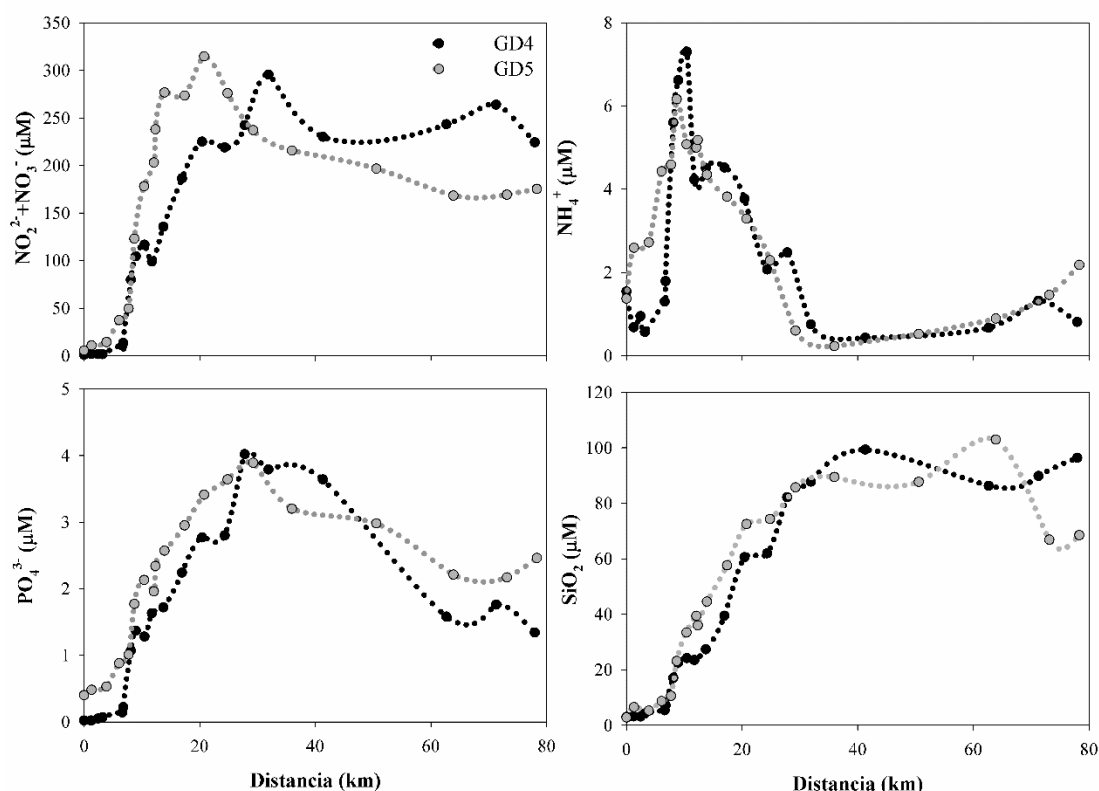


Figura 6. Evolución de nitrito y nitrato ($\text{NO}_2^{2-} + \text{NO}_3^-$), amonio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) y silicato (SiO_2) hacia el interior del estuario Guadalquivir en los meses de marzo (GD4) y abril (GD5) de 2019.

4.1.3. Gases

En la *Figura 7* se muestra la variación hacia el interior del estuario de la presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2), las concentraciones de metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), y la utilización aparente de oxígeno (AOU).

La tendencia y evolución de pCO_2 en GD4 y GD5 es similar. Los mínimos se producen en la zona marina, con valores de $523.45 \mu\text{atm}$ en GD4 y de $528.18 \mu\text{atm}$ en GD5, y los máximos en la zona fluvial, donde se alcanzan valores de $2643.18 \mu\text{atm}$ en GD4 y de $2776.51 \mu\text{atm}$ en GD5. Del mismo modo, la AOU aumenta de forma progresiva hacia el interior del sistema, con valores próximos a $-50 \mu\text{M}$ en la desembocadura y por encima

de 200 μM en las estaciones más internas. Tanto CH_4 como N_2O presentan un comportamiento similar al descrito para los dos gases anteriores. En el caso de CH_4 , se observa un aumento acusado en la zona externa del estuario, mayor en GD4 que en GD5. A partir de los 27 km se aprecia una disminución, con valores mínimos relativos de 23.79 μM y 19.61 μM a unos 45 km de la desembocadura, para aumentar nuevamente hasta alcanzar máximos por encima de 60 μM en Coria del Rio. Respecto al N_2O , se obtienen mínimos de 7.00 μM en las estaciones externas y máximos de 96.99 μM en GD4 y 94.23 μM en GD5 en la zona interna.

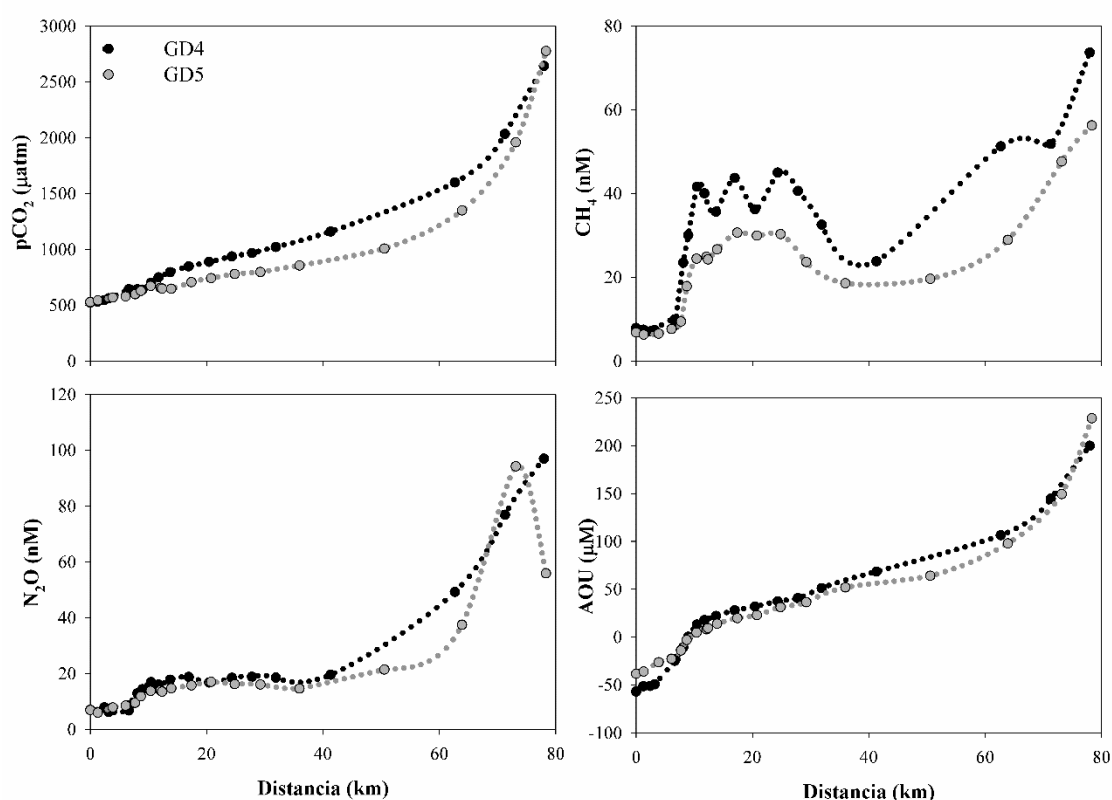


Figura 7. Evolución de la presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2), concentración de metano (CH_4), concentración de óxido nitroso (N_2O) y utilización aparente de oxígeno (AOU) hacia el interior del estuario Guadalquivir en los meses de marzo (GD4) y abril (GD5) de 2019.

4.2. Variabilidad mareal

En este apartado se presenta la variación con el ciclo de marea en la zona externa del estuario (estación GD10 situada en el puerto de Bonanza) de las distintas variables recogidas en este estudio, tomando como referencia la bajamar anterior más próxima.

En la *Tabla 3* se presentan los valores medios, la desviación estándar y los intervalos de variación de S, T, turbidez, fluorescencia, Cla, DOC, pH, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, NH_4^+ , PO_4^{3-} , SiO_2 , pCO_2 , CH_4 , N_2O y AOU para cada uno de los ciclos circadianos realizados en las dos fases de la campaña.

Tabla 3. Valores medios, desviación estándar e intervalos de variación de salinidad (S), temperatura (T), turbidez, fluorescencia, clorofila (Cla), carbono orgánico disuelto (DOC), pH, nitrito más nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$), amonio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}), silicato (SiO_2), presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y utilización aparente de oxígeno (AOU) en los ciclos mareales de marzo (CGD4) y abril (CGD5).

	CGD4		CGD5	
	Promedio	Intervalo	Promedio	Intervalo
S	30.01 ± 5.31	20.85 - 35.53	27.08 ± 5.78	18.55 - 33.82
T (°C)	19.87 ± 0.32	19.30 - 20.29	19.56 ± 0.39	18.90 - 20.14
Turbidez	533.6 ± 106.1	96.6 - 996.6	667.4 ± 60.8	332.9 - 996.4
Fluorescencia	1.40 ± 0.17	0.95 - 2.46	0.68 ± 0.21	0.41 - 1.06
Cla ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.57 ± 0.52	0.54 - 2.76	1.18 ± 0.31	0.70 - 1.78
DOC (μM)	152.5 ± 43.6	100.1 - 232.7	207.4 ± 73.1	130.1 - 337.1
pH	8.28 ± 0.1	8.18 - 8.38	8.33 ± 0.2	8.31 - 8.35
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (μM)	69.39 ± 60.66	9.67 - 173.76	157.11 ± 137.03	24.55 - 413.79
NH_4^+ (μM)	3.28 ± 1.61	0.98 - 587	3.58 ± 0.90	1.95 - 5.21
PO_4^{3-} (μM)	0.88 ± 0.74	0.10 - 2.17	1.59 ± 0.69	0.73 - 2.72
SiO_2 (μM)	15.75 ± 13.96	2.74 - 43.10	22.52 ± 14.22	6.55 - 45.36
pCO_2 (μatm)	577.9 ± 85.8	465.1 - 744.2	602.7 ± 73.8	492.4 - 713.2
CH_4 (nM)	24.69 ± 13.6	11.40 - 47.49	14.04 ± 6.41	6.67 - 23.55
N_2O (nM)	11.03 ± 4.13	4.77 - 18.29	11.44 ± 2.66	6.35 - 15.17
AOU (μM)	-10.92 ± 23.58	-47.02 - 21.07	-8.15 ± 14.54	-31.07 - 11.84

4.2.1 Variables fisicoquímicas

En la *Figura 8* se muestra la variación mareal en la zona externa del estuario de la S, T, turbidez, fluorescencia, Cla y DOC.

Los valores de salinidad son relativamente mayores durante el ciclo mareal realizado en marzo, con intervalos de variación comprendidos entre 20.85 y 35.53 en marzo, y entre 18.55 y 33.82 en abril. Respecto a la temperatura, se registran valores más elevados para

CGD4, aunque en CGD5 el intervalo de variación es mayor. A pesar de estar en la desembocadura, la turbidez alcanza el nivel de saturación en bajamar en los dos muestreos, pero los mínimos son menores para el mes de marzo, con un valor de 106.5 FTU respecto a 332.99 FTU encontrado en abril. Por el contrario, la fluorescencia siempre es mayor en marzo, con un máximo de 2.46 V y un mínimo de 0.95 V, estando este último valor próximo al máximo encontrado en abril (1.06 V). La Cla no sigue una tendencia bien definida y su concentración varía entre $0.54 \mu\text{g L}^{-1}$ y $2.76 \mu\text{g L}^{-1}$ en CGD4 y $0.70 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1.78 \mu\text{g L}^{-1}$ en CGD5. La tendencia de DOC está bien relacionada con los ciclos mareales, alcanzando máximos durante la bajamar, de $232.68 \mu\text{M}$ en marzo y $337.10 \mu\text{M}$ en abril, y mínimos durante la pleamar, de $100.06 \mu\text{M}$ en marzo y $130.13 \mu\text{M}$ en abril.

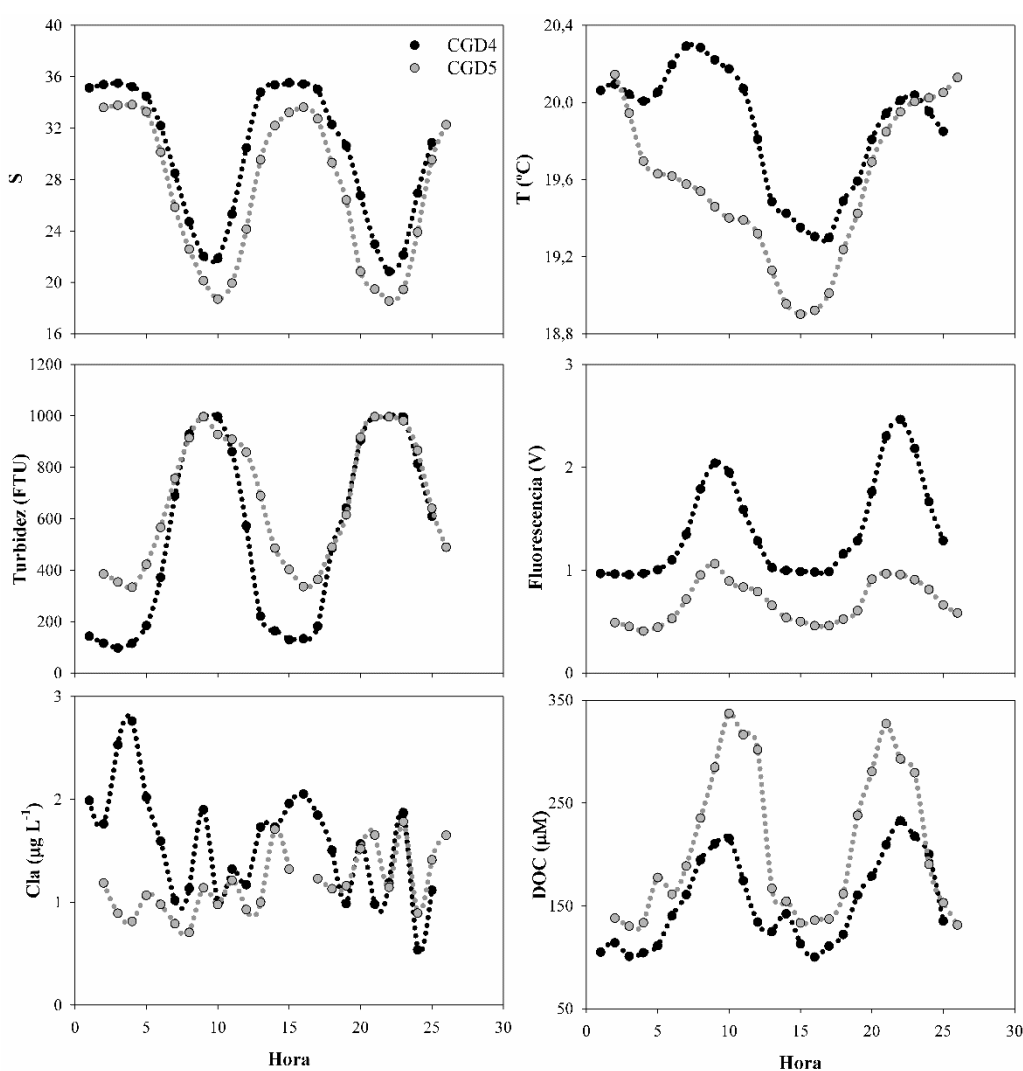


Figura 8. Variación mareal de la salinidad (S), temperatura (T), turbidez, fluorescencia, clorofila (Cla) y carbono orgánico disuelto (DOC) en la zona externa del estuario Guadalquivir en los meses de marzo (CGD4) y abril (CGD5) de 2019.

4.2.2. Variables biogeoquímicas

En la *Figura 9* se muestra la variación mareal en la zona externa del estuario de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, NH_4^+ , PO_4^{3-} y SiO_2 .

Las concentraciones de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} y SiO_2 son mayores en el ciclo mareal del mes de abril, y en ambos muestreos, los máximos se dan durante periodos de bajamar y los mínimos durante la pleamar. Esta diferencia está especialmente acusada en la concentración de $\text{NO}_2^{2-} + \text{NO}_3^-$, con valores máximos de $173.6 \mu\text{M}$ en el mes de marzo respecto a los $413.79 \mu\text{M}$ que se alcanzan en el mes de abril.

Respecto a PO_4^{3-} , la diferencia es mayor entre los mínimos, con $0.10 \mu\text{M}$ en CGD4 y $0.73 \mu\text{M}$ en CGD5, y respecto a SiO_2 , la diferencia entre ambos ciclos mareales oscila entre los $2 \mu\text{M}$ y $3 \mu\text{M}$. La amplitud de las variaciones mareales de la concentración de NH_4^+ varía entre $4.89 \mu\text{M}$ en marzo y $3.26 \mu\text{M}$ en abril, estando los máximos y mínimos de NH_4^+ más pronunciados durante la primera fase de la campaña.

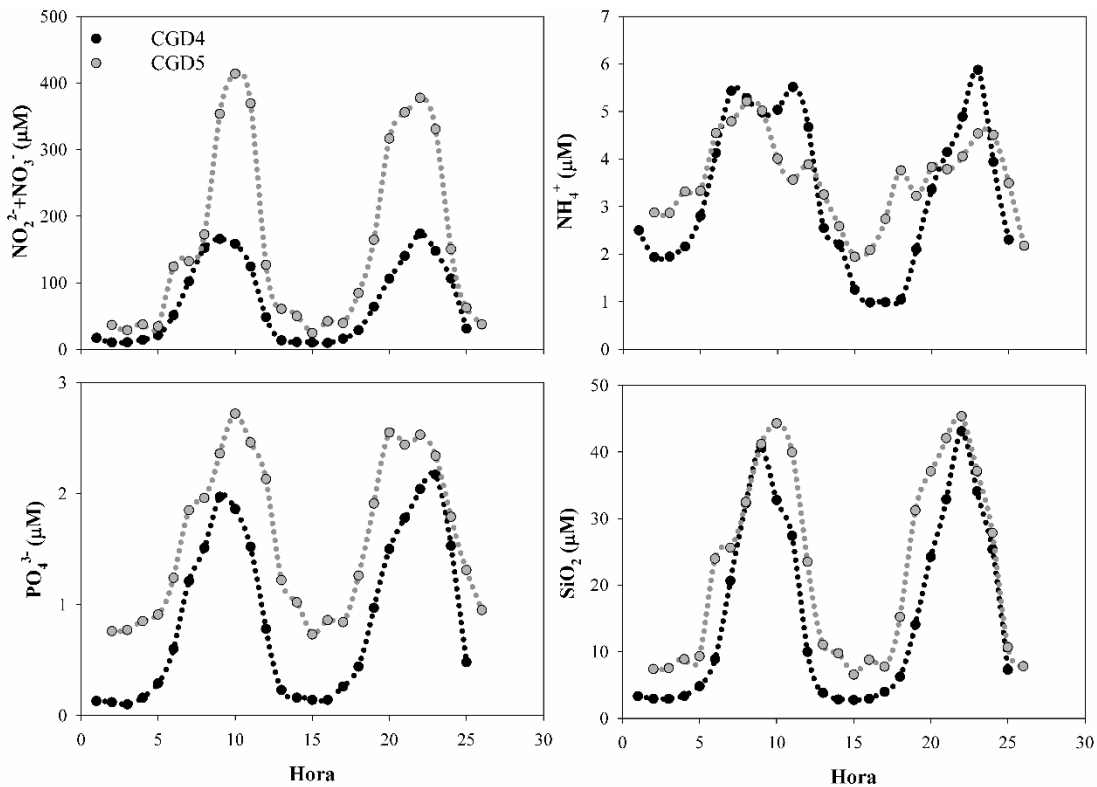


Figura 9. Variación mareal de nitrato y nitrito ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$), amonio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) y silicato (SiO_2) en la zona externa del estuario Guadalquivir en los meses de marzo (CGD4) y abril (CGD5) de 2019.

4.2.3. Gases

En la *Figura 10* se muestra la variación con las mareas en la zona externa del estuario de pCO_2 , CH_4 , N_2O , y AOU.

El comportamiento de los cuatro gases es similar en ambos ciclos mareales, alcanzando máximos durante la bajamar y mínimos durante la pleamar. Por otra parte, las concentraciones obtenidas durante el mes de marzo presentan un intervalo de variación mayor que aquellas registradas durante en CGD5. La oscilación en los valores de pCO_2 es mayor en el mes de marzo, con un valor mínimo de $465.1 \mu\text{atm}$ y un máximo de $744.17 \mu\text{atm}$, mientras que en abril el mínimo es de $509.1 \mu\text{atm}$ y el máximo de $713.2 \mu\text{atm}$. En el caso de CH_4 , el intervalo de variación es mayor en marzo, con máximos de $47.49 \mu\text{M}$ y mínimos de $11.40 \mu\text{M}$, mientras que en abril la concentración varía entre $23.55 \mu\text{M}$ y $6.67 \mu\text{M}$. El N_2O tiene máximos de $18.29 \mu\text{M}$ y $15.17 \mu\text{M}$ y mínimos de $4.77 \mu\text{M}$ y $6.35 \mu\text{M}$ en marzo y abril respectivamente. AOU presenta valores negativos durante gran parte de los ciclos mareales, y principalmente durante la pleamar es cuando se detecta una mayor producción de oxígeno. Por el contrario, en bajamar, AOU es positivo, indicando una mayor importancia de procesos respiratorios.

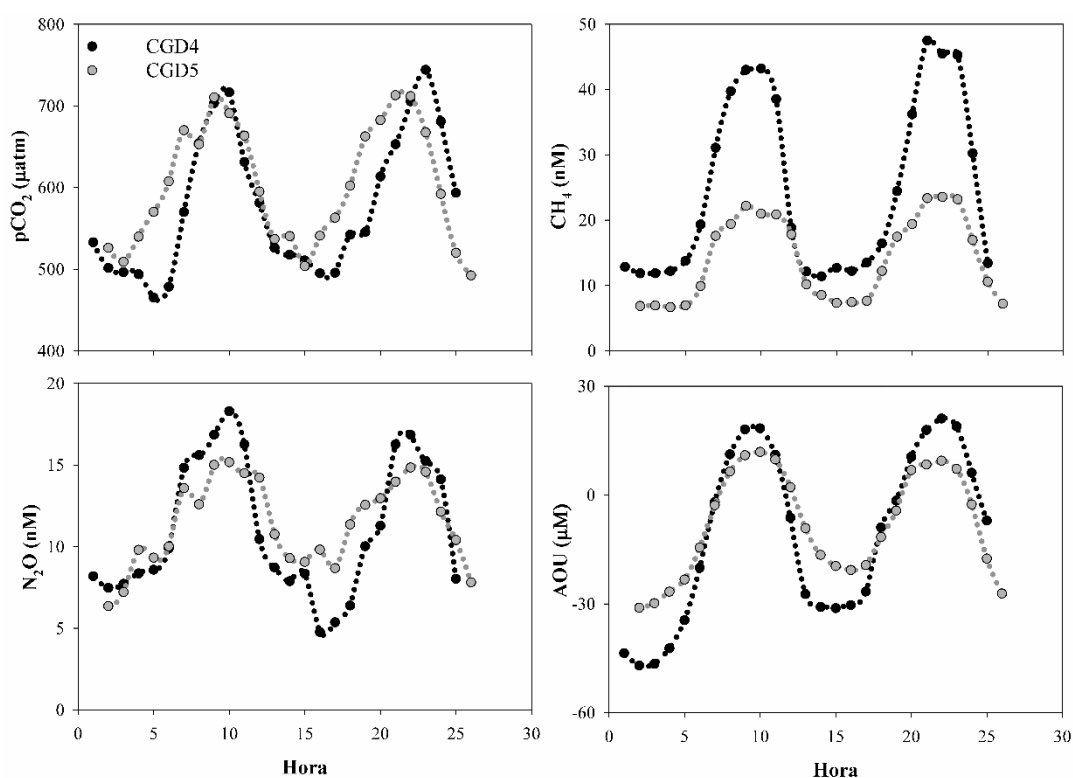


Figura 10. Variación mareal de la presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2), concentración de metano (CH_4), concentración de óxido nitroso (N_2O) y utilización aparente de oxígeno (AOU) en la zona externa del estuario Guadalquivir en los meses de marzo (CGD4) y abril (CGD5) de 2019.

5. DISCUSIÓN

5.1. Fuentes de CO₂, CH₄ y N₂O

5.1.1. Variabilidad espacial

En la *Tabla 4* se muestran las ecuaciones de regresión lineal y los coeficientes de determinación (r^2) para las diferentes variables estudiadas en los transectos longitudinales. Se ha diferenciado entre valores encontrados en la zona marina ($S > 3$) y en la zona fluvial ($S < 1$) y se ha agrupado la información correspondiente a las 2 fases de la campaña (GD4 y GD5), a excepción de la regresión NO₃⁻ - S en la zona fluvial del estuario.

Tabla 4. Ecuaciones de regresión lineal de las variables estudiadas en la zona marina y fluvial del estuario del Guadalquivir. Los ajustes se han realizado utilizando de forma conjunta la información obtenida en GD4 y GD5.

Marino	r ²	Fluvial	r ²
pCO ₂ = -12.2 · S + 991	0.762	pCO ₂ = -3270 · S + 2604	0.901
CH ₄ = -0.682 · S + 37.8	0.385 ^a	CH ₄ = -71.9 · S + 63.6	0.663
N ₂ O = -0.356 · S + 21.2	0.776	N ₂ O = -108 · S + 20.9	0.515
AOU = -2.85 · S + 68.3	0.912	AOU = -228 · S + 202.4	0.839
NO ₃ ⁻ = -10.6 · N ₂ O + 391	0.922	GD4: NO ₃ ⁻ = -0.484 · N ₂ O + 192	0.160 ^a
		GD5: NO ₃ ⁻ = -0.565 · N ₂ O + 159	0.005 ^a
pCO ₂ = 1.85 · DOC + 339	0.827	pCO ₂ = 25.2 · DOC + 6518	0.240 ^a
CH ₄ = 0.119 · DOC + 1.87	0.576	CH ₄ = 0.484 · DOC + 113	0.135 ^a
N ₂ O = 0.054 · DOC + 2.17	0.859	N ₂ O = 1.42 · DOC + 416	0.399 ^a
AOU = 0.411 · DOC - 79.6	0.901	AOU = 2.18 · DOC + 604	0.424 ^a
pCO ₂ = 4.29 · AOU + 698	0.935	pCO ₂ = 10.8 · AOU + 398.3	0.976
CH ₄ = 0.263 · AOU + 21.4	0.525	CH ₄ = 0.202 · AOU + 20.4	0.518
N ₂ O = 0.127 · AOU + 12.7	0.884	N ₂ O = 0.214 · AOU + 35.4	0.199 ^a
pCO ₂ = -1334 · pH + 11766	0.379 ^a	pCO ₂ = -2792 · pH + 23.998	0.909
N ₂ O = 0.037 · NO ₃ ⁻ + 8.12	0.706	N ₂ O = 0.102 · NO ₃ ⁻ + 47.2	0.030 ^a

^a Relaciones con $r^2 < 0.5$

En la *Figura 11* se muestran estas relaciones lineales para la presión parcial de pCO₂, las concentraciones de CH₄ y N₂O y los valores de AOU con la salinidad. Puede observarse como las relaciones son inversas, de forma que los valores más elevados de estas variables se producen en las zonas de menor salinidad. Este comportamiento es similar en las dos zonas diferenciadas, aunque las pendientes son más acusadas en la zona fluvial del estuario (*Tabla 4*).

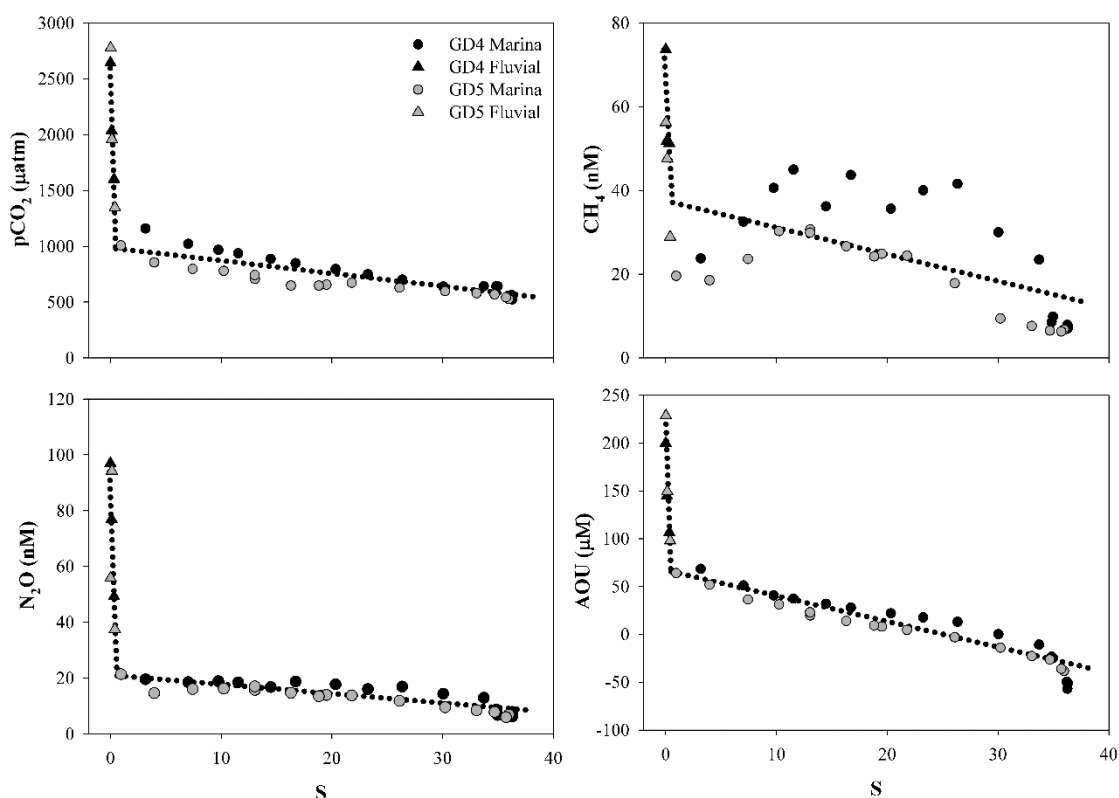


Figura 11. Dependencia de la presión parcial de dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$), la concentración de metano (CH_4), la concentración de óxido nitroso (N_2O) y la utilización aparente de oxígeno (AOU) con la salinidad (S) en el estuario de Guadalquivir en la zona marina (●) y en la zona fluvial (▲), para GD4 (símbolos en negro) y GD5 (símbolos en gris).

Se encuentran buenas correlaciones entre el $p\text{CO}_2$ y S en las zonas marina y fluvial (r^2 de 0.762 y 0.901, respectivamente), con un importante cambio de pendiente en la zona interna, al final del tapón de turbidez. Por otra parte, en la *Figura 12* se observa una relación directa entre $p\text{CO}_2$ y DOC con AOU en la zona marina ($r^2 = 0.935$ y 0.901, respectivamente) y en la zona fluvial ($r^2 = 0.976$ y 0.424, respectivamente). Además, los valores de $p\text{CO}_2$ también muestran una dependencia lineal con DOC, con r^2 de 0.827 en la zona marina y de 0.240 en la zona fluvial. Esta interrelación entre $p\text{CO}_2$, AOU y DOC, así como el cambio de pendiente que se experimenta al pasar de la zona marina a la fluvial, permite interpretar los principales procesos que afectan a la distribución de $p\text{CO}_2$. A este respecto, la oxidación aeróbica de la materia orgánica da lugar a la formación de CO_2 y al consumo de oxígeno, y parece ser el proceso predominante en la zona fluvial del estuario. Este comportamiento fue encontrado en otros estudios realizados en el estuario del Guadalquivir (De la Paz, 2007; Ribas-Ribas et al., 2011; Huertas et al., 2018). Del mismo modo, variaciones similares de $p\text{CO}_2$ se han descrito en estuarios europeos como el Rin y Gironde (Frankignoulle et al., 1998), Loira (Abril et al., 2003) y el Elba (Brasse et al., 2002). La tendencia de $p\text{CO}_2$ a aumentar hacia el

interior del estuario es más acusada a partir del máximo de turbidez, encontrándose un aumento relativamente brusco en este punto. En estudios previos se ha descrito este comportamiento (Abril y Borges, 2005; Harley et al. 2015), donde en la zona de máxima turbidez se presume una actividad heterotrófica intensa con agotamiento de oxígeno, a partir de la cual los valores de $p\text{CO}_2$ aumentan. El aumento de la pendiente de $p\text{CO}_2$ con AOU en la parte baja del estuario indica un consumo de CO_2 a través de rutas anaeróbicas, y la menor pendiente de $p\text{CO}_2$ con DOC (Tabla 4), una mayor importancia de las entradas laterales y desde el sedimento.

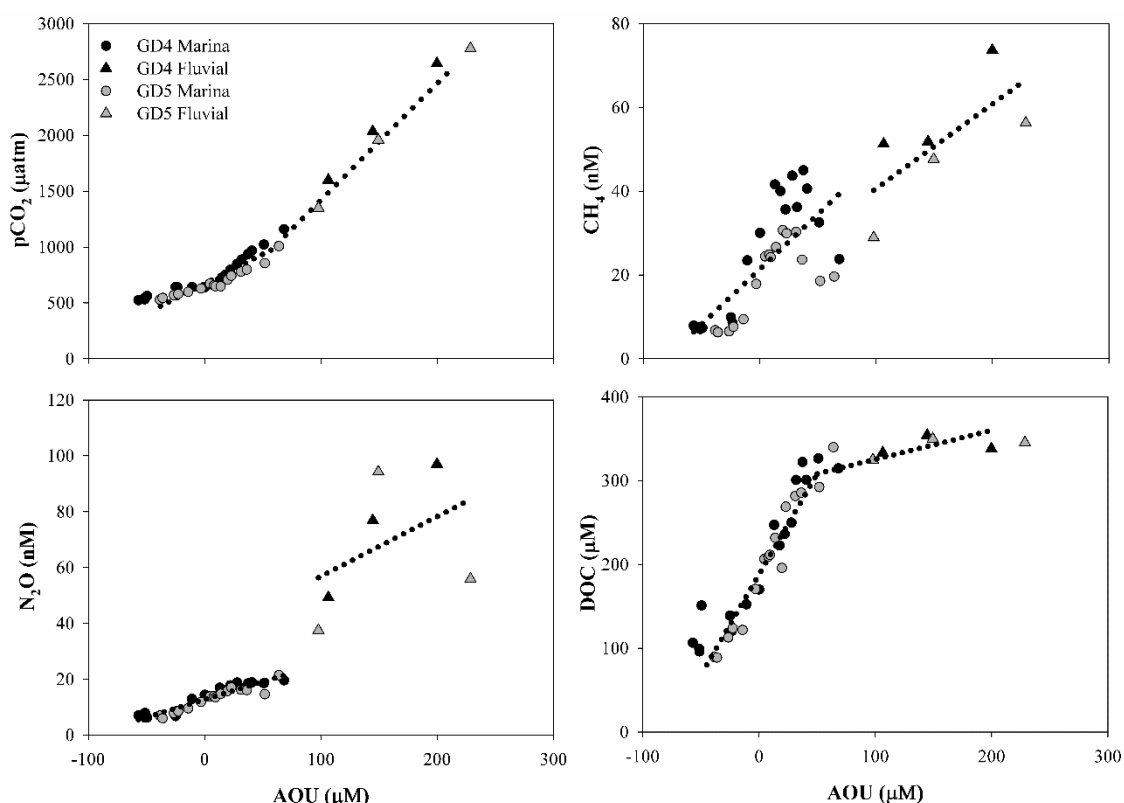


Figura 12. Dependencia de la presión parcial de dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$), la concentración de metano (CH_4), la concentración de óxido nitroso (N_2O) y la concentración de carbono orgánico disuelto (DOC) con la utilización aparente de oxígeno (AOU) en el estuario de Guadalquivir en la zona marina (●) y en la zona fluvial (▲), para GD4 (símbolos en negro) y GD5 (símbolos en gris).

Por otro lado, $p\text{CO}_2$ muestra una relación inversa con el pH (Figura 13) en la zona baja y alta (r^2 de 0.379 y 0.909, respectivamente). De esta forma, los valores más bajos de pH se dan en la zona más interna del estuario, donde además de una intensificación de la producción de $p\text{CO}_2$ por procesos de respiración, la correlación obtenida sugiere aportes a partir de entradas laterales. A este respecto, en el estudio de Daniel et al. (2013), realizado en el estuario Tubul-Raqui, se concluye que la principal entrada de CO_2 es a través de aportes laterales. El descenso del pH en la zona fluvial no se debe a

una disminución de la capacidad de tamponamiento del agua, ya que la alcalinidad total y la concentración de carbono inorgánico disuelto tienden a aumentar hacia el interior del estuario.

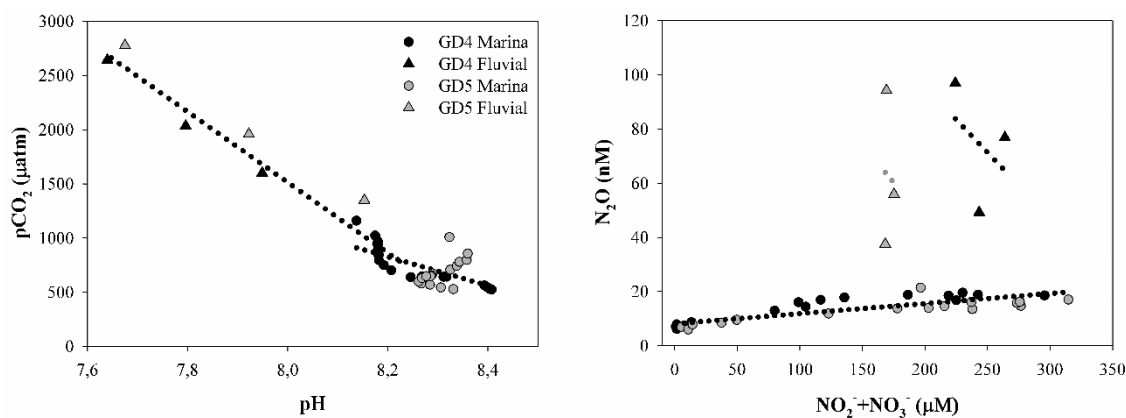


Figura 13. Dependencia de la presión parcial de dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$), la concentración de metano (CH_4) y la concentración de óxido nitroso (N_2O) con la utilización aparente de oxígeno (AOU) en el estuario de Guadalquivir en la zona marina (●) y en la zona fluvial (▲), para GD4 (símbolos en negro) y GD5 (símbolos en gris).

En lo que se refiere a la naturaleza de la materia orgánica, García-Delgado (2018) asocia el desacople entre la concentración de clorofila y la fluorescencia en el estuario del Guadalquivir (*Figura 5*) a la presencia de compuestos húmicos terrestres y microbianos, con una mayor contribución de estos componentes de FDOM a las concentraciones de DOC en las zonas media y alta del estuario. Además, a pesar de que la señal del sensor de turbidez siempre se encuentra saturada a partir del kilómetro 8, García-Delgado (2018) observa un descenso en los componentes húmicos de FDOM entre salinidades de 0 a 3, asociándolo a una disminución de la turbidez.

Para el CH_4 las correlaciones obtenidas con la salinidad son más bajas que las encontradas para $p\text{CO}_2$, tanto en la zona marina ($r^2 = 0.385$) como en la fluvial ($r^2 = 0.665$), indicando que los procesos de producción, oxidación y entradas laterales y desde el sedimento varían de forma sustancial a lo largo del estuario. Los sistemas de salinidad moderada presentan concentraciones de metano más bajas que los sistemas de agua dulce debido principalmente a las altas concentraciones de sulfato en el agua de mar, que permite a las bacterias sulfatoreductoras competir con las metanogénicas, inhibiendo la producción de metano (Borges et al, 2018). Middelburg et al. (2002), en su estudio referente al comportamiento de la producción de CH_4 con la salinidad, describen un aumento en la producción de CH_4 a salinidades bajas y una disminución en las salinidades comprendidas entre 1 y 10, generalmente asociadas al máximo de

turbidez, donde se dan altas tasas de oxidación de metano y baja acumulación de materia orgánica y de metanogénesis en los sedimentos. Esta descripción coincide con la evolución de CH_4 para este intervalo de salinidades. No obstante, en la *Figura 5* y la *Figura 7* se observa un aumento de la concentración de CH_4 en la parte inicial del tapón de turbidez, lo que probablemente indica una importante producción de CH_4 a salinidades relativamente altas. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que en los días previos a la fase realizada en marzo se produjeron precipitaciones, por lo que es más coherente la explicación dada por Losada et al. (2017) y Huertas et al. (2018). En estos estudios se describe una acumulación de metano en eventos de inundaciones, generando un aumento en la turbidez que disminuye la inhibición de la metanogénesis por sulfato, pudiendo generar hipoxia en el sistema.

En la zona baja del estuario se encuentran relaciones directas entre la concentración de N_2O con AOU ($r^2 = 0.884$, *Figura 12*) y con $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ($r^2 = 0.706$, *Figura 13*) e inversa con S ($r^2 = 0.776$, *Figura 11*) en la zona marina del estuario. Si se considera el estuario en su conjunto, se puede considerar que el comportamiento del N_2O no es conservativo, como el descrito en el estuario del río Scheldt al norte de Europa (de Wilde y de Bie, 2000). Estas relaciones sugieren que la nitrificación es la principal fuente de producción de N_2O en la zona mencionada (Beaulieu et al., 2010). Huertas et al. (2018) encuentran estas mismas relaciones en el estuario del Guadalquivir en campañas realizadas en verano. Del mismo modo, la correlación existente entre el N_2O y DOC en la zona marina ($r^2 = 0.859$) apoya la conclusión obtenida sobre la nitrificación como fuente principal de N_2O (Mueller et al., 2016). En la zona fluvial del estuario, las correlaciones de N_2O con AOU, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, S y DOC (*Tabla 4*) son débiles, debido probablemente a fuentes adicionales, como descargas de agua dulce o aportes laterales, que empobrecen dichas relaciones. Ferrón et al. (2009), en su estudio en las aguas costeras del Golfo de Cádiz, asocian las altas concentraciones de N_2O al aporte fluvial y a las descargas de agua dulce. Se encuentra un ligero aumento de N_2O acoplado al máximo de turbidez (*Figura 5* y *Figura 7*). Barnes y Upstill-Goddard (2011) encuentran este comportamiento en estuarios británicos, con valores más elevados de la concentración de N_2O cuando la turbidez es máxima. Del mismo modo, Flecha et al. (2014) también encuentran máximos de N_2O cuando la turbidez es máxima y señala que la nitrificación se ve favorecida en dichas zonas y en aguas enriquecidas en nitrógeno.

Las especies reactivas, como son los nutrientes, sufren modificaciones en algún momento a lo largo del gradiente de salinidad y del estuario. Además de por procesos de dilución con la entrada de agua marina, el consumo por el fitoplancton y su producción en los procesos degradativos de la materia orgánica, las concentraciones de los nutrientes pueden ser alteradas debido a procesos de adsorción o desorción a lo largo del gradiente de salinidad (Garnier et al., 2010).

Para entender el comportamiento que muestran los nutrientes en el estuario del Guadalquivir se ha utilizado el denominado “Método reactante”. El método, a nivel gráfico, se basa en la representación de la concentración de las especies de estudio frente a un índice conservativo de mezcla, en este caso, se ha tomado la salinidad (*Figura 14*). El método se ha aplicado al nitrógeno inorgánico total (N_{inorg}), como suma de las concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ , y al fosfato. En el caso de la concentración de silicato (SiO_2) no se ha hecho uso del método reactante, debido a que muestra un comportamiento prácticamente conservativo a lo largo del estuario. Aquellas especies que no presenten un comportamiento conservativo muestran una curva de variación por encima o por debajo de la línea de dilución teórica, suponiendo unas ganancias o unas pérdidas respectivamente. La línea de dilución teórica consiste en la unión de los puntos que corresponden a las dos masas de agua (río y mar) que se mezclan en el estuario. Las pérdidas o ganancias se deben principalmente a una variación de la concentración debido a la reactividad de la especie o a entradas o salidas en el estuario.

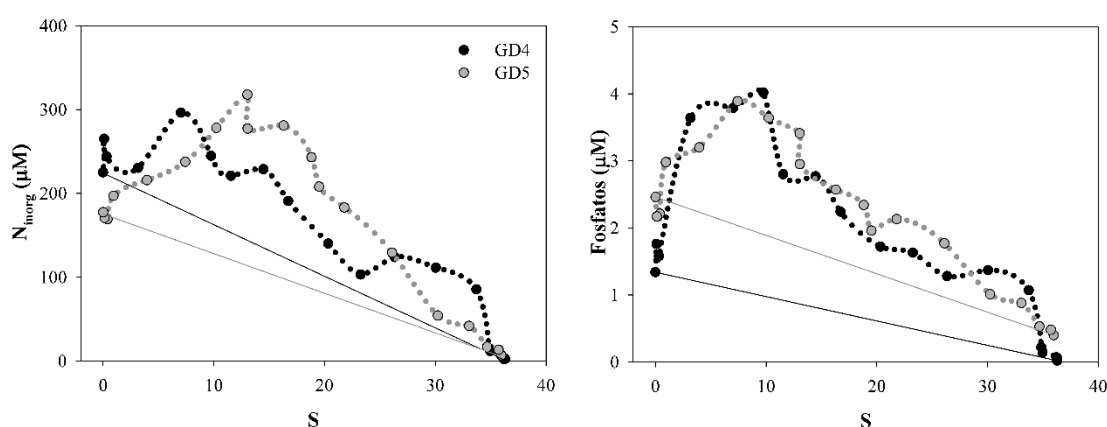


Figura 14. Dependencia de la concentración de la suma de nitrato, nitrito y amonio (N_{inorg}) y fosfato (PO_4^{3-}) con la salinidad (S) hacia el interior del estuario Guadalquivir, para GD4 (símbolos en negro) y GD5 (símbolos en gris).

En la *Figura 14* se observan ganancias en las concentraciones de N_{inorg} y PO_4^{3-} a lo largo del estuario, con valores máximos en la zona final del tapón de turbidez. Principalmente, este fenómeno se debe a que las partículas orgánicas presentes en la columna de agua tienen mayor probabilidad a ser mineralizadas en nutrientes disueltos en estas zonas de máxima turbidez que suelen presentar los estuarios (Garnier et al., 2010).

A partir del procedimiento propuesto por Officer (1979), se ha realizado una estimación de ganancias o pérdidas para el nitrógeno inorgánico y para el fosfato. En el caso del nitrógeno inorgánico se obtienen ganancias a lo largo del estuario en marzo y abril ($9 \cdot 10^4 \text{ kg } N_{\text{inorg}} \text{ d}^{-1}$ y $3 \cdot 10^5 \text{ kg } N_{\text{inorg}} \text{ d}^{-1}$ respectivamente). El fosfato presenta ganancias a lo largo del estuario en ambos muestreos ($2 \cdot 10^3 \text{ kg P d}^{-1}$ en marzo y $9 \cdot 10^3 \text{ kg P d}^{-1}$ en abril). A partir de las ganancias estimadas, se obtiene una relación N/P de aproximadamente 40 en GD4 y 39 en GD5. La desviación de la relación N/P a la propuesta por Redfield (1934) indica que el sistema está limitado por el fósforo debido a los continuos aportes antropogénicos. A este respecto, a lo largo del estuario del Guadalquivir se encuentran diversos campos de arrozales que son abonados en momentos puntuales del año, aportando gran concentración de nitrato a la columna de agua. Flecha et al. (2014) estiman una relación N/P mucho mayor, ya que su estudio se realiza justo en momentos posteriores a la fertilización de los campos, y, además, las precipitaciones fueron intensas favoreciendo los aportes laterales de nitrato. La evolución del fosfato a lo largo del gradiente de salinidad sugiere la entrada en el sistema desde escorrentías y aportes laterales, así como por mineralización de la materia orgánica tanto en la columna de agua como el sedimento. Acorde a lo descrito por Statham (2012), los estuarios presentan también una disminución de la concentración de fosfatos a partir de salinidades medias relacionada con una intensificación de los procesos de adsorción. De hecho, la deposición de material particulado con P adsorbido tiende a formar un importante reservorio de P en los sedimentos estuáricos.

5.1.2. Variabilidad mareal

En la *Tabla 5* se muestran las ecuaciones de regresión lineal y los coeficientes de determinación (r^2) para las diferentes variables estudiadas en ciclos mareales, de forma diferenciada para los muestreos realizados en marzo (CGD4) y en abril (CGD5).

Tabla 5. Ecuaciones de regresión lineal entre las variables estudiadas en los ciclos mareales para los muestreos realizados en marzo (CGD4) y en abril (CGD5).

CGD4		CGD5	
Regresión	r^2	Regresión	r^2
$pCO_2 = -15.3 \cdot S + 1036$	0.896	$pCO_2 = -11.5 \cdot S + 914$	0.809
$CH_4 = -2.51 \cdot S + 99.8$	0.957	$CH_4 = -1.09 \cdot S + 43.7$	0.972
$N_2O = -0.727 \cdot S + 32.8$	0.871	$N_2O = -0.429 \cdot S + 23.1$	0.868
$AOU = -4.23 \cdot S + 116.1$	0.909	$AOU = -2.45 \cdot S + 58.1$	0.945
$pCO_2 = 1.83 \cdot DOC + 299$	0.872	$pCO_2 = 0.856 \cdot DOC + 424$	0.754
$CH_4 = 0.297 \cdot DOC - 20.6$	0.910	$CH_4 = 0.081 \cdot DOC - 2.78$	0.860
$N_2O = 0.0871 \cdot DOC - 2.25$	0.850	$N_2O = 0.033 \cdot DOC + 4.69$	0.810
$pCO_2 = 3.27 \cdot AOU + 613$	0.807	$pCO_2 = 4.58 \cdot AOU + 640.1$	0.816
$CH_4 = 0.532 \cdot AOU + 30.5$	0.085 ^a	$CH_4 = 0.426 \cdot AOU + 17.5$	0.933
$N_2O = 0.148 \cdot AOU + 12.7$	0.715	$N_2O = 0.176 \cdot AOU + 12.9$	0.922
$DOC = 1.72 \cdot AOU + 171$	0.862	$DOC = 4.63 \cdot AOU + 245$	0.850
$pCO_2 = -1159 \cdot pH + 10181$	0.838	$pCO_2 = -659 \cdot pH + 6099$	0.015 ^a
$pCO_2 = 164 \cdot F + 347$	0.861	$pCO_2 = 292 \cdot F + 402$	0.665
$N_2O = 0.065 \cdot NO_3^- + 6.52$	0.909	$N_2O = 0.017 \cdot NO_3^- + 8.81$	0.746
$NO_3^- = -11.3 \cdot S + 407$	0.972	$NO_3^- = -22.5 \cdot S + 766$	0.899
$NH_4^+ = -0.252 \cdot S + 10.8$	0.693	$NH_4^+ = -0.109 \cdot S + 6.54$	0.492
$PO_4^{3-} = -0.138 \cdot S + 5.016$	0.976	$PO_4^{3-} = -0.119 \cdot S + 4.83$	0.973
$SiO_2 = -2.58 \cdot S + 93.3$	0.968	$SiO_2 = -2.39 \cdot S + 87.1$	0.940

^a Relaciones con $r^2 < 0.5$

En la *Figura 15* se observa la existencia de relaciones inversas entre los valores de pCO_2 , concentraciones de CH_4 y N_2O y los valores de AOU con la salinidad durante los ciclos mareales. El hecho de que los máximos de las concentraciones CO_2 , CH_4 y N_2O se registren en bajamar con los mínimos de salinidad, es debido al propio gradiente longitudinal que experimentan estos gases y que es consecuencia del aumento de sus solubilidades al disminuir la salinidad y a la propia reactividad y entradas laterales que presentan. En el caso del OD, la variación es inversa como consecuencia de la mayor heterotrofia encontrada en la zona interior del estuario. Adicionalmente, durante la bajamar disminuye la presión hidrostática y se favorece la liberación de estos gases desde el agua intersticial de los sedimentos hacia la columna de agua (Burgos et al.,

2018). Los cambios de pendiente en las regresiones frente a S entre las dos fases de campaña están asociados al coeficiente de marea, mayor en el mes de marzo (1.11) que en el de abril (0.73). Un mayor coeficiente de marea provoca una mayor variabilidad en la zona baja del estuario, del mismo modo que entra más agua marina, también es exportado mayor volumen de agua fluvial.

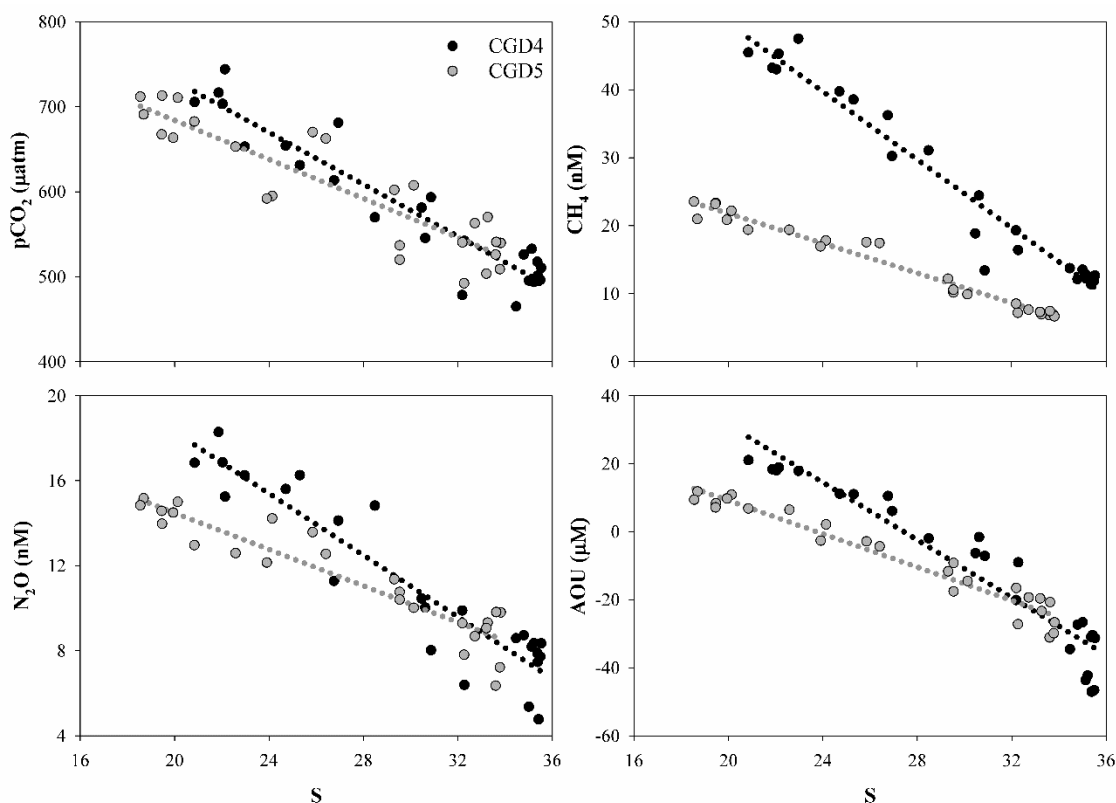


Figura 15. Dependencia con la salinidad de la presión parcial de dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$), la concentración metano (CH_4), la concentración óxido nitroso (N_2O) y la utilización aparente de oxígeno (AOU) en los ciclos mareales realizados en la zona externa del estuario Guadalquivir para CGD4 (símbolos en negro) y CGD5 (símbolos en gris).

Las relaciones entre $p\text{CO}_2$, AOU y DOC con la salinidad en ambas fases (Figura 15; Tabla 5) sugieren que las variables son dependientes de las descargas de agua dulce desde la parte alta del estuario y del régimen mareal de la zona (Burgos et al., 2018). Las relaciones directas entre $p\text{CO}_2$ y AOU (Figura 17) para CGD4 y CGD5 (r^2 de 0.807 y 0.816, respectivamente) sugieren que, al igual que ocurre en el transecto longitudinal, la respiración de materia orgánica sería la principal fuente de CO_2 . De la Paz et al (2007) obtienen tendencias similares a las mostradas en este estudio durante los veranos de 2002 y 2003. En la estación más externa de su estudio, la salinidad oscila entre 19.6 y 36.3 y la $p\text{CO}_2$ entre 580 μatm y 950 μatm , mientras que, en el presente estudio, la salinidad varía entre 18.55 y 35.53 y la $p\text{CO}_2$ entre 465.13 μatm y 744.2 μatm (Tabla

3). A partir de los resultados obtenidos, de la Paz et al. (2007) sugieren que los principales procesos que regulan la $p\text{CO}_2$ son la respiración de carbono inorgánico, la disolución de carbonatos y el intercambio de gases con la atmósfera.

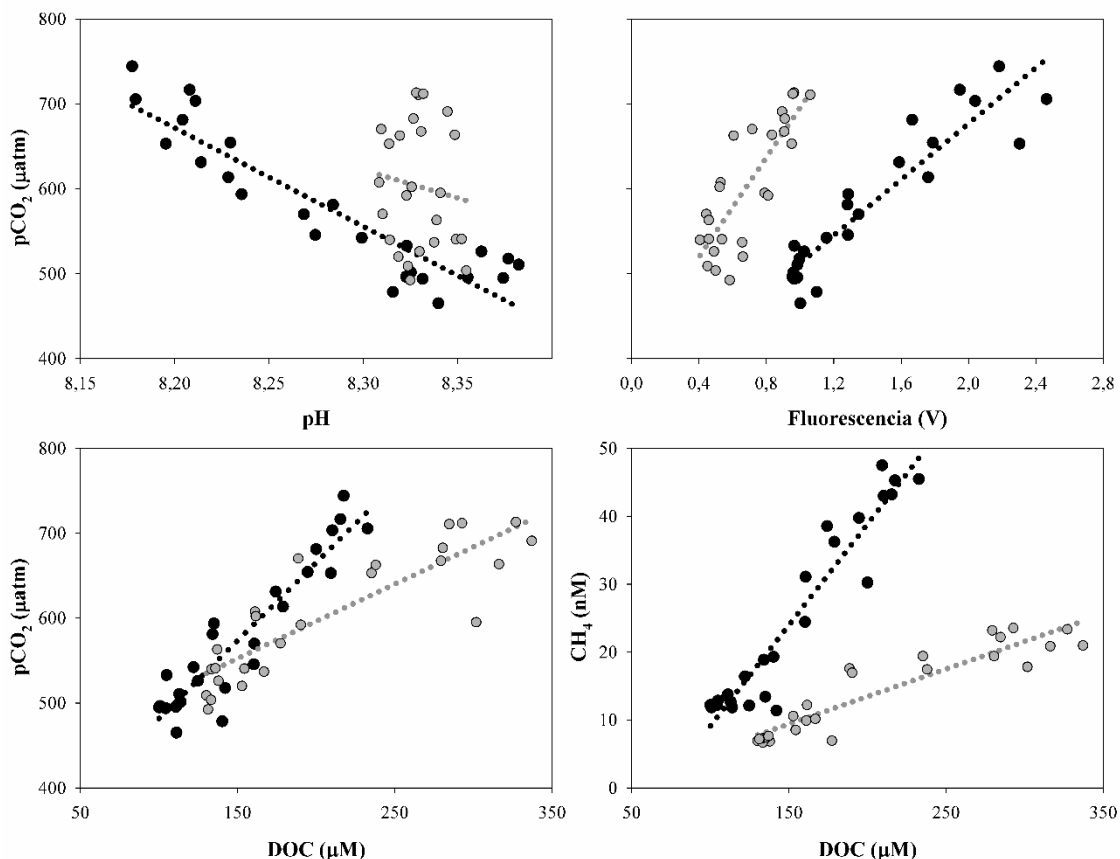


Figura 16. Correlaciones entre la presión parcial de dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$) con pH, fluorescencia y carbono orgánico disuelto (DOC), y de la concentración de metano (CH_4) con el carbono orgánico disuelto (DOC) para los ciclos mareales en la zona externa del estuario Guadalquivir para CGD4 (símbolos en negro) y CGD5 (símbolos en gris).

Aunque la principal variable que determina estos ciclos es el instante de marea, en las Figuras 8 y 10 puede apreciarse un ligero acoplamiento entre la temperatura y los valores de $p\text{CO}_2$, con correlaciones poco significativas. De esta forma, los valores más elevados de $p\text{CO}_2$ se observan cuando la temperatura es más alta. Este fenómeno se encuentra relacionado con varios factores: un aumento de la temperatura provoca una disminución de la solubilidad del gas disuelto, y por tanto, un aumento de $p\text{CO}_2$, el aumento de la temperatura favorece el transporte por convección en la columna de agua o a través de la interfase agua-sedimento, y los cambios de temperatura también afectan a las tasas de evasión asociadas al viento (Maher et al., 2015). Por otro lado, resulta evidente que la evolución de $p\text{CO}_2$, además de responder a una variación mareal, presenta diferencias diurnas y nocturnas. Dichas diferencias consisten en una bajada de

pCO₂ durante el día por procesos de producción primaria, que llevan asociados una subida en el pH (Figura 16), y un ascenso durante la noche por procesos de respiración en la columna de agua con su consiguiente descenso del pH (Tamoooh et al., 2013; Maher et al., 2015).

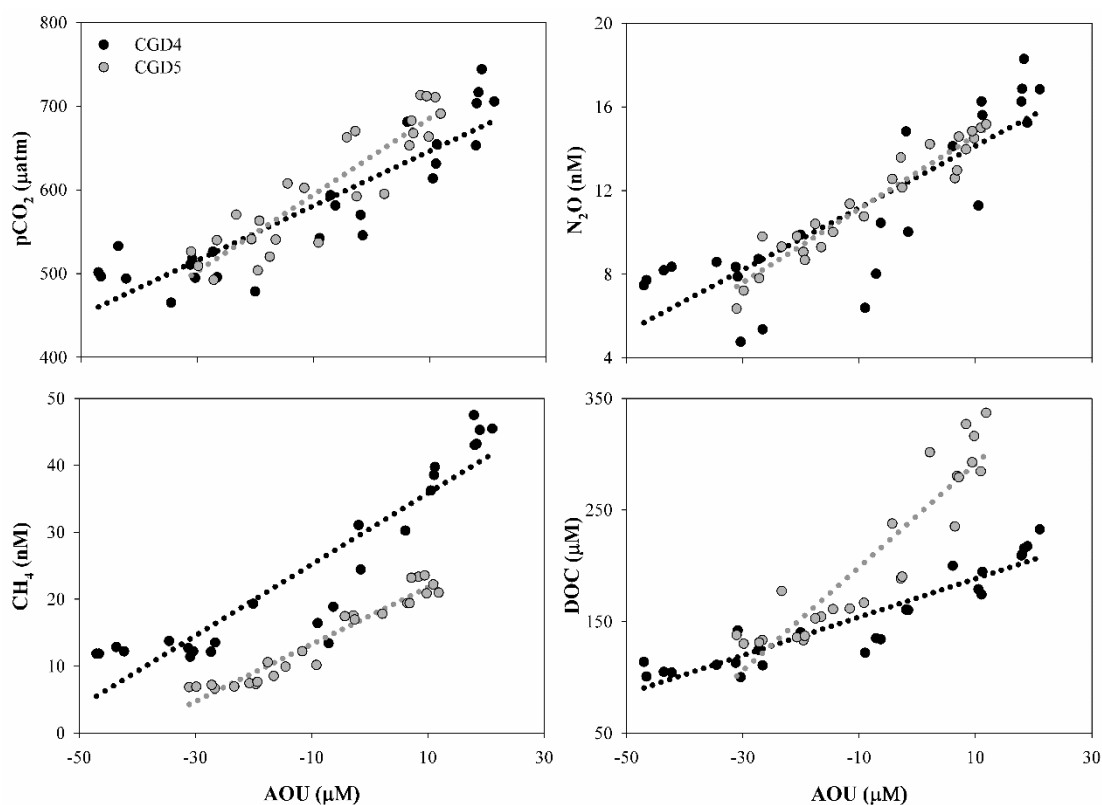


Figura 17. Correlaciones lineales de la presión parcial de dióxido de carbono (pCO₂), la concentración metano (CH₄), la concentración de óxido nitroso (N₂O) y la concentración de carbono orgánico disuelto (DOC) con la utilización aparente de oxígeno (AOU) durante los ciclos mareales en la zona externa del estuario Guadalquivir para CGD4 (símbolos en negro) y CGD5 (símbolos en gris).

La concentración de CH₄, del mismo modo que la pCO₂, presenta evoluciones mareales, asociadas principalmente al aporte de agua dulce desde la zona interna del estuario y a la dilución con agua de mar. Maher et al. (2015) también consideran la influencia de los aportes laterales desde marismas y a la respiración *in situ* debido a aportes de materia orgánica y nutrientes como causas de estas variaciones. Las elevadas correlaciones lineales entre CH₄ y DOC (0.907 en CGD4 y 0.855 en CGD5) también han sido encontradas por Huertas et al. (2018). En su estudio sugieren, que, en condiciones aeróbicas, unas de las fuentes principales de CH₄ al sistema son los aportes laterales desde las marismas de Doñana, así como las descargas de agua dulce. Como se mencionó en el apartado anterior, la caracterización de las fuentes de CH₄ es compleja. En otros estudios (Maher et al., 2015; Sturm et al., 2016) se describe que el hecho de

que los máximos de CH_4 se obtengan durante episodios de bajamar es indicativo de la existencia de un aporte desde el agua intersticial a partir del bombeo mareal, siendo este un proceso más rápido que la oxidación de CH_4 . Varios autores también han señalado la importancia de los procesos de remineralización bentónica como principal fuente de CH_4 en los sistemas costeros (Abril e Iversen, 2002; Ferrón et al., 2009; Reindl y Bolalek, 2014). Además, existen otros procesos que afectan a la disminución de la concentración de CH_4 con la salinidad como la oxidación microbiana o la emisión a la atmósfera, pudiendo ser procesos muy rápidos en ambientes costeros como han descrito Borges et al. (2016).

Se observa una variación lineal de la concentración de N_2O con la salinidad y con AOU (*Figuras 15 y 17; Tabla 5*), lo que sugiere que la nitrificación es la principal fuente del gas en este ciclo mareal (Beaulieu et al., 2010; Huertas et al., 2018). Al mismo tiempo, se encuentran buenas correlaciones de N_2O con DOC (0.845 en CGD4 y 0.809 en CGD5), que además de reforzar esta interpretación, indica que el afluente llegado desde la zona alta aportaría mayor cantidad de N_2O hacia la zona externa debido a la actividad respiratoria (Mueller et al., 2016). Tanto N_2O como NO_3^- y NO_2^- muestran un comportamiento muy influenciado por el ciclo mareal, con máximos en bajamar y mínimos en pleamar. Este comportamiento indica que, además de las fuentes comentadas, la desnitrificación en el sedimento también podría constituir una fuente más de este gas. Por otro lado, en ciertos momentos durante el ciclo mareal se observan pequeños aumentos en N_2O y $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ que podrían estar asociados a la llegada de masas de agua marinas enriquecidas en estas especies (Gonçalves et al., 2015). También se observa un acoplamiento entre la turbidez, la concentración de N_2O y la concentración de NH_4^+ , comportamiento descrito por Barnes et al. (2006) en el manglar tropical Wright Myo, en la isla de Andaman del sur, donde sugiere que un aumento de la turbidez favorece la producción de N_2O por nitrificación de NH_4^+ . No obstante, en este estudio, las concentraciones de NH_4^+ son considerablemente inferiores a las de NO_3^- y NO_2^- .

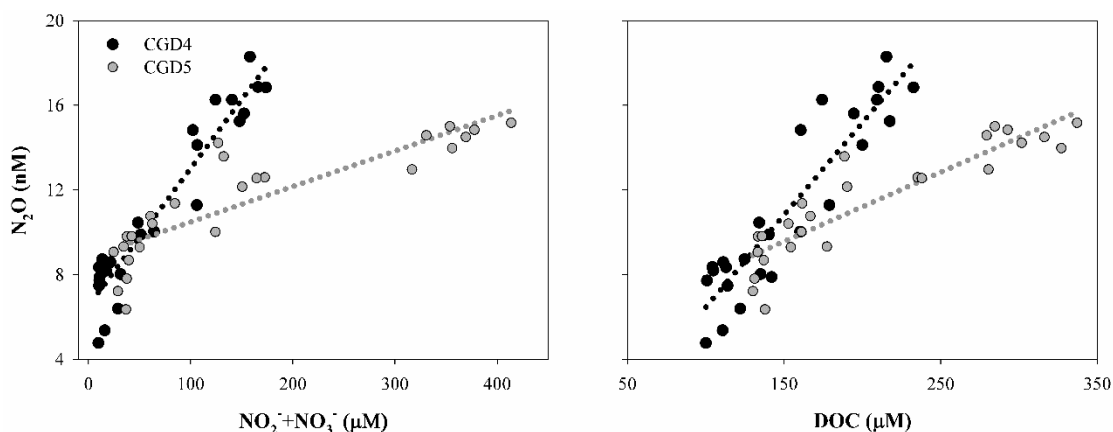


Figura 18. Correlaciones lineales entre la concentración de óxido nitroso (N_2O) con la concentración de nitrito más nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$) y la concentración de carbono orgánico disuelto (DOC) durante los ciclos mareales en la zona externa del estuario Guadalquivir para CGD4 (símbolos en negro) y GD5 (símbolos en gris).

5.2. Flujos de CO_2 , CH_4 y N_2O

5.2.1. Variabilidad espacial

En la *Figura 19* y en la *Tabla 6* se muestran los flujos medios de CO_2 , CH_4 y N_2O en las zonas baja, intermedia y alta del estuario del Guadalquivir para los 2 muestreos. En términos generales se aprecia un aumento de todos los flujos hacia el interior, siendo positivos en todo momento excepto los flujos de N_2O obtenidos en el estuario bajo, correspondiente a la zona más marina, es decir, el estuario se comportaría como fuente para los tres gases excepto en el estuario bajo para el N_2O que actuaría como sumidero.

Las diferencias encontradas entre los meses de marzo y abril tienen distintas causas. Por un lado, las descargas de agua dulce desde la presa, ubicada en la parte fluvial del estuario, son mayores en el mes de marzo que en el de abril ($792.66 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ frente a $365.09 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente). Esto sugiere que, en el estuario alto, los flujos deberían ser mayores durante el muestreo de marzo, no obstante, ocurre justo lo contrario, obteniendo valores más altos en los flujos en abril. Un factor que podría dar explicación a este comportamiento es la influencia de la temperatura sobre la transferencia de gases. En este sentido, las temperaturas registradas durante el mes de marzo son mayores a las del mes de abril. Se observan fuertes correlaciones entre la temperatura y los flujos de CO_2 , CH_4 y N_2O en GD4, sugiriendo que el intercambio agua-atmósfera podría estar regulado por esta variable. A este respecto, un aumento de la temperatura disminuye la solubilidad de los gases, favoreciendo su transferencia a la atmósfera (Upstill-Goddard, 2006). En abril no se encuentran buenas correlaciones entre la temperatura y la concentración de gases y los flujos podrían estar controlados principalmente por los

aportes alóctonos (Burgos et al., 2015). Tendría que recurrirse a las velocidades de viento para explicar las diferencias encontradas en los flujos de GD4 y GD5. Las velocidades medias de viento para los días en que se realizaron los 2 muestreos fueron de 1.93 m s^{-1} en GD4 y de 3.45 m s^{-1} en GD5. De esta forma, la velocidad de viento sería el factor clave para explicar la diferencia entre los flujos encontrados en ambos meses en la parte alta del estuario. Como se describe en los estudios de Burgos et al. (2017) y de Flecha et al. (2014), cuando la velocidad de viento se encuentra comprendida entre 1.3 m s^{-1} y 2.5 m s^{-1} , sería el gradiente de concentración agua-atmósfera el que controla los flujos, mientras que, si está por encima de este intervalo, existe un efecto aditivo del viento en la velocidad de transferencia de los gases.

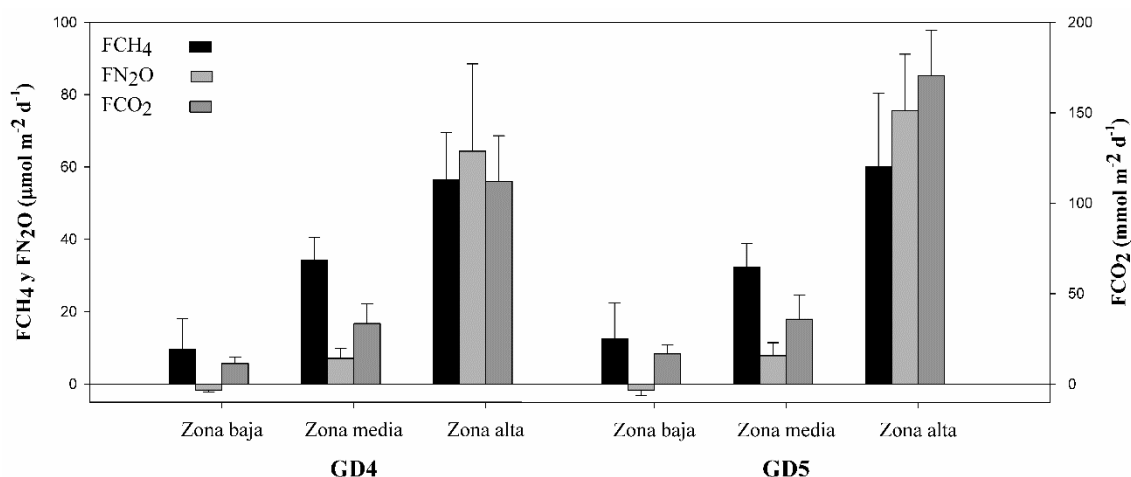


Figura 19 Flujos de CO₂, CH₄ y N₂O en las zonas baja, media y alta del Guadalquivir para marzo (GD4) y abril (GD5).

Para explicar las diferencias encontradas en el estuario medio y bajo, además de los factores ya mencionados, es necesario considerar el coeficiente de marea durante los muestreos (1.11 para GD4 y 0.73 para GD5). El coeficiente de marea registrado durante el muestreo de marzo es especialmente alto, permitiendo una entrada muy acusada de la cuña salina, lo que provoca un efecto de dilución de agua dulce con aguas salinas y una bajada en los flujos de CO₂, CH₄ y N₂O. Este comportamiento también ha sido descrito por Burgos et al. (2018) en tres sistemas costeros de la Bahía de Cádiz y por Huertas et al. (2018) en el estuario del Guadalquivir. Además, Burgos et al. (2018) encuentran una disminución de los flujos de CO₂ asociada a aumentos de la clorofila durante los meses cálidos. A este respecto, la clorofila es mucho mayor durante GD4 en el estuario bajo, y podría explicar en parte el menor flujo de CO₂ encontrado en esta zona. En el caso del CH₄, como se ha mencionado con anterioridad, la falta de correlación entre la

temperatura y la concentración de CH₄, sugiere aportes laterales de este gas, lo que daría lugar a un mayor flujo de CH₄.

Tabla 6. Valores medios y desviaciones estándar de los flujos de CO₂, CH₄ y N₂O en las en el estuario bajo, estuario medio y estuario alto para marzo (GD4) y abril (GD5).

		FCO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)	FCH ₄ (μmol m ⁻² d ⁻¹)	FN ₂ O (μmol m ⁻² d ⁻¹)
GD4	E. bajo	11.4 ± 3.5	9.7 ± 8.4	-1.63 ± 0.6
	E. medio	33.4 ± 11.1	34.2 ± 6.4	7.1 ± 2.8
	E. alto	112.1 ± 25.3	56.4 ± 13.1	64.3 ± 24.2
GD5	E. bajo	16.7 ± 5.1	12.5 ± 10.0	-1.6 ± 1.5
	E. medio	35.9 ± 13.3	32.4 ± 6.4	7.8 ± 3.6
	E. alto	170.4 ± 74.7	60.0 ± 20.5	75.7 ± 41.8

Los flujos de CO₂ oscilan entre 11.39 mmol m⁻² d⁻¹ en el estuario bajo (GD4) y 170.43 mmol m⁻² d⁻¹ en el estuario alto (GD5). La evolución registrada en los flujos de CO₂ para marzo y abril son similares, con valores medios muy cercanos en el estuario bajo y medio, diferenciándose únicamente en 5.30 mmol m⁻² d⁻¹ y en 2.48 mmol m⁻² d⁻¹ respectivamente. Sin embargo, la diferencia de estos flujos en el estuario alto es mayor, 58.39 mmol m⁻² d⁻¹ más elevado en GD5 respecto a GD4. En el estudio realizado por de la Paz et al. (2007) en el estuario del Guadalquivir durante los meses de verano de 2000 a 2003, encuentran flujos de CO₂ medios más elevados que los estimados en este estudio, con valores de 68.9 mmol m⁻² d⁻¹ en la desembocadura, 114.3 mmol m⁻² d⁻¹ en la zona intermedia y 128 mmol m⁻² d⁻¹ en la zona más interna. Estas diferencias se deben a las elevadas velocidades de viento que registraron (7.35 m s⁻¹), que genera un aumento importante de la velocidad de transferencia (k). Por otro lado, los flujos estimados por Flecha et al. (2014) en las primaveras de 2007 a 2009 son más bajos a los obtenidos en este estudio, con valores de -0.7 mmol m² d⁻¹ en el estuario bajo, 28.1 mmol m² d⁻¹ en el estuario medio y 60.2 mmol m² d⁻¹ en el estuario alto, y que podría explicarse por una menor velocidad de viento (1.96 m s⁻¹). Ribas-Ribas et al. (2011) también estiman los flujos de CO₂ en el estuario bajo del Guadalquivir, con valores comprendidos entre -1.3 mmol m⁻² d⁻¹ en febrero y 3.3 mmol m⁻² d⁻¹ en junio. El hecho de que sus flujos sean más bajos que los obtenidos en nuestro estudio se debe a que las estaciones de muestreo se encuentran en una zona más alejada de la desembocadura del Guadalquivir.

Los flujos de CH₄ presentan mayor similitud entre ambos muestreos, aunque sus valores son relativamente mayores en GD5. El valor mínimo es de 9.67 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en el estuario bajo en GD4 y el máximo se obtiene en GD5, con un promedio de 60.01 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en el estuario alto. Huertas et al. (2018) estima los flujos de CH₄ en el estuario del Guadalquivir durante los meses de marzo y abril de 2016 y 2017, y obtiene un intervalo de variación similar al presentado, con valores comprendidos entre 13 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en el estuario bajo y aproximadamente 60 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en la zona intermedia. Que el flujo en la zona intermedia llegue a doblar al obtenido en este estudio se debe a que la estación de muestreo se ubica a la salida de un arroyo que penetra en las marismas de Doñana, donde se experimentan grandes descargas de aguas enriquecidas en DOC, lo que conlleva a una mayor concentración y emisión a la atmósfera de CH₄. Ferrón et al. (2007) presentan variaciones longitudinales de los flujos de CH₄ en el río San Pedro con una tendencia similar, pero con valores más elevados, entre 34 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en la desembocadura y 155 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en la zona interna. A este respecto, el río San Pedro recibe importantes aportes de materia orgánica en la parte interna que proviene de una piscifactoría, y que genera importantes flujos bentónicos de CH₄ en el sistema. Del mismo modo, Burgos et al. (2018) encuentran un intervalo de variación de los flujos de CH₄ comprendido entre 21 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y 794 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en tres sistemas costeros de la Bahía de Cádiz, y que interpretan en base a los aportes que reciben de materia orgánica. .

De forma similar al CH₄, los flujos medios de N₂O presentan valores muy parecidos en las zonas baja y media del estuario en los 2 muestreos, con diferencias de 0.01 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y 0.76 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente. La máxima diferencia entre los flujos de N₂O vuelve a producirse en la zona alta del estuario (11.32 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Se encuentran valores negativos en los flujos de N₂O en el estuario bajo, mientras que los flujos de CO₂ y CH₄ son positivos en todo el estudio. Los intervalos de variación son similares a los obtenidos por Huertas et al. (2018) en el Guadalquivir y por Ferrón et al. (2007) en el río San Pedro. Sin embargo, los flujos estimados por Burgos et al. (2015) en el estuario del Guadalete son mayores (Tabla 4). Esta diferencia se atribuye a la presencia de una depuradora de aguas residuales en la zona final de este estuario.

5.2.2 Variabilidad mareal

En la *Figura 20* y en la *Tabla 7* se muestran los flujos medios de CO₂, CH₄ y N₂O en situaciones de pleamar y bajamar para los 2 muestreos realizados en la desembocadura del Guadalquivir.

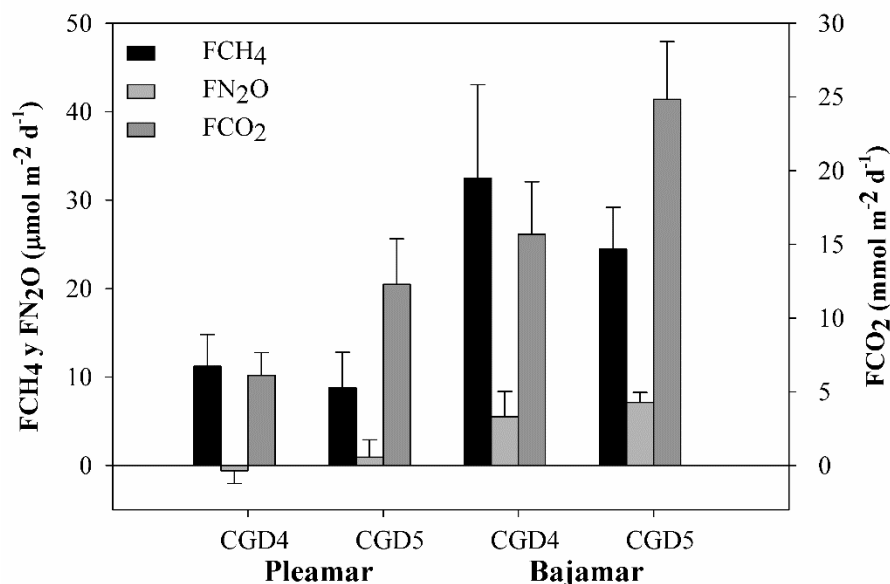


Figura 20. Flujos medios de metano (FCH₄), óxido nitroso (FN₂O) y dióxido de carbono (FCO₂) en la zona externa del estuario del Guadalquivir para situaciones de pleamar y bajamar en marzo (CGD4) y abril (CGD5) de 2019.

Al tratarse de una zona con fuerte influencia mareal, el instante de marea es uno de los principales factores que determinan los flujos de los gases con la atmósfera. Durante CGD4, el coeficiente de marea registrado fue mucho mayor que en CGD5. Al entrar un mayor volumen de agua en CGD5, resulta evidente que los procesos de dilución son más importantes y afectan a la concentración de los gases en la columna de agua y, por tanto, a los flujos hacia la atmósfera. En la *Figura 10* se observa que, en términos generales, las máximas y mínimas concentraciones de los gases se encuentran en CGD4 como consecuencia de la mayor amplitud de la onda de marea. Sin embargo, aunque las concentraciones sean más elevadas en CGD4 durante la pleamar, los flujos a la atmósfera son menores que en CGD5. Este hecho se debe principalmente al efecto aditivo que tiene la velocidad de viento (mayor en CGD5) sobre la velocidad de transferencia del gas. Para poder incorporar el efecto de la velocidad de corriente sobre los flujos a la atmósfera es necesario utilizar otras parametrizaciones de la velocidad de transferencia que incluyan el efecto de la turbulencia generada por la velocidad de corriente en el intercambio de gases con la atmósfera (Borges et al., 2004; Beaulieu et al.; 2012).

En la *Tabla 7* se muestran los valores medios de los flujos de CO₂, CH₄ y N₂O según la fase de campaña (CGD4 y CGD5), diferenciando en instantes de bajamar y pleamar. En términos generales se observan valores más altos durante los instantes de bajamar y valores mínimos durante la pleamar.

Tabla 7. Valores medios y desviación estándar de los flujos de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) diferenciados por el instante de marea para marzo (CGD4) y abril (CGD5).

		FCO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)	FCH ₄ (μmol m ⁻² d ⁻¹)	FN ₂ O (μmol m ⁻² d ⁻¹)
CGD4	Bajamar	15.7 ± 3.6	32.5 ± 10.6	5.5 ± 2.9
	Pleamar	6.1 ± 1.5	11.2 ± 3.6	-0.6 ± 1.5
CGD5	Bajamar	24.8 ± 3.9	24.5 ± 3.9	6.7 ± 1.5
	Pleamar	12.3 ± 3.1	8.8 ± 3.9	0.9 ± 1.9

Los flujos de CO₂ están comprendidos entre 6.12 mmol m⁻² d⁻¹ en la pleamar de marzo y 24.84 mmol m⁻² d⁻¹ en la pleamar de abril. Durante CGD4, el flujo de CO₂ aumenta en 2.6 veces entre la pleamar y la bajamar y 2.0 veces en CGD5. Si se considera el valor mínimo registrado en CGD4 y el máximo en CGD5, el flujo aumentaría hasta 4.1 veces como consecuencia de las mareas para un intervalo amplio de variación de coeficiente de marea. Estos resultados son similares a los encontrados en sistemas costeros de la Bahía de Cádiz (Burgos et al., 2017) y en el North Creek (Maher et al., 2015). Además, la oscilación obtenida entre bajamar y pleamar coincide con la descrita por Borges y Abril (2011) para otros sistemas estuáricos. Los flujos estimados coinciden con el valor promedio de Harley et al. (2015) en un estuario macromareal británico. Sin embargo, Daniel et al. (2013) obtienen flujos sensiblemente mayores a los obtenidos en este trabajo, asociado principalmente a las fuertes lluvias en días previos a la realización del muestreo.

En el caso de los flujos de CH₄ ocurre lo contrario que para el CO₂, con flujos generalmente más altos en la bajamar y pleamar de CGD4, no obstante, el aumento entre pleamar y bajamar es similar entre ambos muestreos, con un aumento de 2.9 veces en CGD4 y 2.8 veces en CGD5. De forma general, los flujos de CH₄ estimados en la desembocadura del Guadalquivir son menores a los obtenidos en otros estuarios (Daniel et al. 2013; Harley et al., 2015; Maher et al., 2015), debido principalmente a la naturaleza inorgánica del material particulado, y a los elevados valores de la concentración oxígeno que favorecen la degradación de materia orgánica y la pérdida de

CH₄ por oxidación. Burgos et al. (2018) también encuentran flujos mayores en el estuario del río Guadalete, con valores medios de 794 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, aunque el aumento entre los instantes de pleamar y bajamar es de 3.5 veces, próximo al obtenido en este estudio.

Finalmente, el mayor aumento entre pleamar y bajamar se registra en los flujos de N₂O, con un aumento de 9.7 en CGD4 y de 7.1 en CGD5. Durante la pleamar de marzo es el único instante donde se encuentra un promedio negativo, en el resto de los ciclos mareales los flujos son positivos, actuando el estuario como fuente de N₂O a la atmósfera. Se observan las mismas tendencias en otros estuarios (De Wilde y de Bie, 2000; Barnes y Upstill-Goddard, 2011; Gonçalves et al., 2015), donde se observan flujos negativos durante las horas de marea llanante y pleamar. Sin embargo, en muchos de ellos, el intervalo de variación de los flujos de N₂O con las mareas es mucho mayor que el obtenido en el estuario del Guadalquivir (Daniel et al., 2013), debido principalmente a una mayor influencia mareal y mayores descargas de agua dulce y aportes laterales.

Burgos et al. (2017) sugieren que, al existir mayor flujo de CO₂ y CH₄ en bajamar, el estuario se comporta como exportador de estos dos gases hacia la plataforma continental, además, Huertas et al. (2018) también sugieren el mismo comportamiento para N₂O. Esta hipótesis es aceptable si se considera el aumento de los flujos de CH₄ y N₂O con la proximidad a la costa encontrado por Sierra et al. (2017; 2018), en estudios realizados en el Golfo de Cádiz.

Tabla 8. Intervalos de los flujos de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) en sistemas estuáricos

Sistema	Fecha	FCO₂ (mmol m⁻² d⁻¹)	FCH₄ (μmol m⁻² d⁻¹)	FN₂O (μmol m⁻² d⁻¹)	Referencia
Estuario Tubul-Raqui	Feb.-Jul. '11	-391 - 714	0.3 - 2.5	-59 - 28	Daniel et al. (2013)
Estuario Notrh Creek	Ene., '13	19 - 70	7 - 51	-	Maher et al. (2015)
Estuario Scheldt	Oct. '93, Marz. 94', Jul. '96	-	-	14.3	De Wilde y de Bie (2000).
Delta río Mekong	Nov. Dec. '03, Abr. Oct. '04;	18 - 105	7 -43	-	Borges et al. (2018)
Estuario río Sado	Jul. Ag. '07	-	-	2.2 - 3.8	Gonçalves et al. (2015)
Estuarios bitránicos	2001	-	-	2.5	Barnes y Upstill-Goddard (2011)
Estuario río Tay	Abr. - Jun. '09-'10	22.5	174.7	-	Harley et al. (2015)
Río San Pedro	Feb.-Oct., '04	73 - 177	34 - 155	24 - 62	Ferrón et al. (2007)
Río Guadalete	Nov. '14	20.3 - 3645.7	65	204.2	Burgos et al. (2015)
Bahía de Cádiz	Abr., '13-'15	-4 - 144	1 - 3242	-	
Guadalquivir	May., '17	-	13 - 1100	-7 - 35	Huertas et al. (2018)
	Marz., Abr., May., '07-'09	0.7 - 60.2	-	-	Flecha et al. (2014)
	Veranos '00 - '01	68.9 - 128	-	-	De la Paz et al. (2007)
	Marz., Abr., '19	6.2 - 170.4	8.81 - 60	-1.6 - 75.7	Este estudio

6. CONCLUSIONES

1. Existe un aumento de $p\text{CO}_2$ y las concentraciones de CH_4 y N_2O hacia el interior del estuario del Guadalquivir, de forma que en su parte interna se han encontrado valores de $2776.5 \mu\text{atm}$, 73.67 nM y 96.99 nM , respectivamente. El aumento de la concentración de DOC, AOU y la concentración de nutrientes hacia el interior del estuario sugiere que la oxidación aeróbica de la materia orgánica es el principal mecanismo que regula las variaciones de $p\text{CO}_2$ y los procesos de nitrificación constituyen la principal fuente de N_2O en el sistema. En el caso del CH_4 , la disminución de la inhibición de metanogénesis por sulfatos a salinidades bajas y los aportes laterales parecen constituir los principales factores que explican este aumento.
2. Se observan máximos de $p\text{CO}_2$ y de las concentraciones de CH_4 y N_2O durante los instantes de bajamar, y que es consecuencia del propio gradiente longitudinal que experimentan los gases en el estuario y que es generado por el aumento de sus solubilidades al disminuir la salinidad, a su reactividad y a las entradas laterales que presentan. Las diferencias entre las dos campañas están asociadas al coeficiente de marea, mayor en el de marzo que en el de abril. Los valores medios de $p\text{CO}_2$, CH_4 y N_2O fueron de $577.9 \mu\text{atm}$, 24.69 nM y 11.03 nM en marzo, y $602.7 \mu\text{atm}$, 14.04 nM y 11.44 nM en abril, respectivamente.
3. Los flujos de CO_2 , CH_4 y N_2O aumentan hacia el interior del estuario, con flujos medios de $112.04 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $56.39 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y $64.33 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en el muestreo de marzo y de $170.43 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $60.01 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y $75.65 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en el muestreo de abril, respectivamente. Las diferencias encontradas entre las dos campañas están asociadas a la velocidad de viento, que es menor en marzo (1.93 m s^{-1}) que en abril (3.45 m s^{-1}).
4. En términos generales, el estuario del río Guadalquivir actúa como fuente de gases invernadero hacia la atmósfera durante primavera, excepto en la zona externa de la desembocadura, donde puede actuar como sumidero de N_2O durante situaciones de pleamar.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abril, G., Etcheber, H., Borges, A. V., Frankignoulle, M. (2000). Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 330(11), 761-768.
- Abril, G., Etcheber, H., Delille, B., y Borges, M. F. A. V. (2003). Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 259, 129-138.
- Abril, G., Martinez, J. M., Artigas, L. F., Moreira-Turcq, P., Benedetti, M. F., Vidal, L., ... y Deborde, J. (2014). Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. *Nature*, 505(7483), 395-398.
- Abril, G., y Borges, A. V. (2005). Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. *Greenhouse gas emissions-fluxes and processes*, 187-207.
- Abril, G., y Iversen, N. (2002). Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Marine ecology progress series*, 230, 171-181.
- Álvarez, O., Tejedor, B., Vidal, J. (2001). La dinámica de marea en el estuario del Guadalquivir: un caso peculiar de 'resonancia antrópica'. *Física de la Tierra*, 13, 11-24.
- Arp, D. J. y Stein, L. Y. (2003). Metabolism of inorganic N compounds by ammonia oxidizing bacteria. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 38(6), 471-495.
- Bange, H. W. (2006). Nitrous oxide and methane in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3), 361-374.
- Bange, H. W. (2008). Gaseous Nitrogen Compounds (NO, N₂O, N₂, NH₃) in the Ocean. *Nitrogen in the Marine Environment*, 2, 51-94.
- Bange, H. W., Bartell, U. H., Rapsomanikis, S., Andreae, M. O. (1994). Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(4), 465-480.
- Bange, H.W., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O. (1996). Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1), 197-207.
- Barnes, J., Ramesh, R., Purvaja, R., Nirmal Rajkumar, A., Senthil Kumar, ... y Upstill-Goddard, R. (2006). Tidal dynamics and rainfall control N₂O and CH₄ emissions from a pristine mangrove creek. *Geophysical Research Letters*, 33(15).
- Barnes, J., y Upstill-Goddard, R. C. (2011). N₂O seasonal distributions and air-sea exchange in UK estuaries: Implications for the tropospheric N₂O source from European coastal waters. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 116(G1).
- Beaulieu, J. J., Shuster, W. D., y Rebholz, J. A. (2010). Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: The Ohio River. *Environmental science y technology*, 44(19), 7527-7533.
- Borges, A. V. (2005). Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean?. *Estuaries*, 28(1), 3-27.
- Borges, A. V., Abril, G., y Bouillon, S. (2018). Carbon dynamics and CO₂ and CH₄ outgassing in the Mekong delta. *Biogeosciences*, 15(4), 1093-1114.
- Borges, A. V., Champenois, W., Gypens, N., Delille, B., y Harlay, J. (2016). Massive marine methane emissions from near-shore shallow coastal areas. *Scientific reports*, 6(27908).

- Borges, A. V., Darchambeau, F., Lambert, T., Bouillon, S., Morana, C., Brouyère, S., ... y Roland, F.A. (2018). Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European river, the Meuse (Belgium). *Science of the Total Environment*, 610, 342-355.
- Borges, A. V., Delille, B., y Frankignoulle, M. (2005). Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophysical research letters*, 32(14).
- Borges, A. V., y Abril, G. (2011). Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. *Estuarine and Coastal Science*, 5, 119-161.
- Brasse, S., Nellen, M., Seifert, M., y Michaelis, W. (2002). The carbon dioxide system in the Elbe estuary. *Biogeochemistry*, 59(1), 25-40.
- Burgos, M., Ortega, T., y Forja, J. (2018). Carbon dioxide and methane dynamics in three coastal systems of Cadiz Bay (SW Spain). *Estuaries and coasts*, 41(4), 1069-1088.
- Burgos, M., Sierra, A., Ortega, T., y Forja, J. (2015). Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 503, 179-189.
- Contreras-Arribas, E. (2013). Influencia de los aportes fluviales en la calidad del agua del estuario del Guadalquivir. *Universidad de Córdoba*.
- Costa, S., Gutiérrez Mas, J. M., y Morales, J. A. (2009). Establecimiento del régimen de flujo en el estuario del Guadalquivir, mediante el análisis de formas de fondo con sonda multihaz. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 22(1-2), 23-42.
- Daniel, I., DeGrandpre, M., y Farías, L. (2013). Greenhouse gas emissions from the Tubul-Raqui estuary (central Chile 36 S). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 134, 31-44.
- De la Paz, M., Gómez-Parra, A., y Forja, J. (2007). Inorganic carbon dynamic and air-water CO₂ exchange in the Guadalquivir Estuary (SW Iberian Peninsula). *Journal of Marine Systems*, 68(1-2), 265-277.
- de Wilde, H. P., y de Bie, M. J. (2000). Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere. *Marine Chemistry*, 69(3-4), 203-216.
- Denman, K. L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P. M., Dickinson, R., ... y E., Jacob, D. (2007). Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press.
- Díez-Minguito M., Contreras E., Polo M.J., y Losada M.A. (2013). Spatio-temporal distribution, along-channel transport, and post-river flood recovery of salinity in the Guadalquivir estuary (SW Spain). *J Geophys Res Oceans*, 118(5), 2267-2278.
- Díez-Minguito, M., Baquerizo, A., Ortega-Sánchez, M., Navarro, G., y Losada, M. A. (2012). Tide transformation in the Guadalquivir estuary (SW Spain) and process-based zonation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C3).
- Dimitrov, L. I. (2003). Mud volcanoes-a significant source of atmospheric methane. *Geo-Marine Letters*, 23(3-4), 155-161.
- Ferrón, S., Alonso-Pérez, F., Ortega, T., y Forja, J. (2009). Benthic respiration on the northeastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Marine Ecology Progress Series*, 392, 69-80.
- Ferrón, S., Ortega, T., Gómez-Parra, A., y Forja, J. (2007). Seasonal study of dissolved CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). *Journal of Marine Systems*, 66(1-4), 244-257.

- Flecha, S., Huertas, I. E., Navarro, G., Morris, E. P., y Ruiz, J. (2014). Air–water CO₂ fluxes in a highly heterotrophic estuary. *Estuaries and coasts*, 38(6), 2295-2309.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D. W., ... y Myhre, G. (2007). Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2. *Climate Change 2007: Chapter 2 - The Physical Science Basis*.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A. V., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., ... y Theate, J.-M. (1998). Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science*, 282, 434-436.
- Freing, A., Wallace, D. W., y Bange, H. W. (2012). Global oceanic production of nitrous oxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 367(1593), 1245-1255.
- García-Delgado, M. (2018). Caracterización de materia orgánica disuelta en tres sistemas estuáricos del Golfo de Cádiz (maestría). *Universidad de Cádiz*.
- Garnier, J., Billen, G., Némery, J., y Sebilo, M. (2010). Transformations of nutrients (N, P, Si) in the turbidity maximum zone of the Seine estuary and export to the sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 90(3), 129-141.
- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M., Wollast, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 405-434.
- Gattuso, J. P., y Hansson, L. (2011). Ocean acidification: background and history. *Ocean acidification: Chapter 2*, 1-20.
- Gonçalves, C., Brogueira, M. J., y Nogueira, M. (2015). Tidal and spatial variability of nitrous oxide (N₂O) in Sado estuary (Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 167, 466-474.
- Grasshoff, K., y Ehrhardt, M. (1983). Automated chemical analysis. *Methods of seawater analysis*, 263-289.
- Harley, J. F., Carvalho, L., Dudley, B., Heal, K. V., Rees, R. M., y Skiba, U. (2015). Spatial and seasonal fluxes of the greenhouse gases N₂O, CO₂ and CH₄ in a UK macrotidal estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 153, 62-73.
- Houghton, R. A. (2003). The contemporary carbon cycle. *Treatise on geochemistry*, 8, 473-513.
- Huertas, I. E., Flecha, S., Navarro, G., Perez, F. F., y de la Paz, M. (2018). Spatio-temporal variability and controls on methane and nitrous oxide in the Guadalquivir Estuary, Southwestern Europe. *Aquatic sciences*, 80, 1-16.
- Ivanov, M. V., Pimenov, N. V., Rusanov, I. I., y Lein, A. Y. (2002). Microbial Processes of the Methane Cycle at the North-western Shelf of the Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 589-599.
- Jiang, L.Q., Cai, W.J., y Wang, Y., (2008). A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marine-dominated estuaries. *Limnology and Oceanography*, 53(6), 2603–2615.
- Jørgensen, B. B., y Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. *Marine Geochemistry*, 52, 271-309.
- Kvenvolden, K. A., y Rogers, B. W. (2005). Gaia's breath - global methane exhalations. *Marine and Petroleum Geology*, 22(4), 579-590.
- Liss, P. S., y Johnson, M. T. (2014). *Ocean-atmosphere interactions of gases and particles*. Springer.
- Losada, M.A., Díez-Minguito, M., y Reyes-Merlo, M. (2017) Tidal-u-vial interaction in the Guadalquivir River Estuary: spatial and frequency-dependent response of currents and water levels. *J Geophys Res Oceans* 122(2), 847–865.

- Maher, D. T., Cowley, K., Santos, I. R., Macklin, P., y Eyre, B. D. (2015). Methane and carbon dioxide dynamics in a subtropical estuary over a diel cycle: Insights from automated in situ radioactive and stable isotope measurements. *Marine Chemistry*, 168, 69-79.
- Middelburg, J. J., Nieuwenhuize, J., Iversen, N., Høgh, N., De Wilde, H., Helder, W., ... y Christof, O. (2002). Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochemistry*, 59(1-2), 95-119.
- Mueller, D., Bange, H. W., Warneke, T., Rixen, T., Mueller, M., Mujahid, A., y Notholt, J. (2016). Nitrous oxide and methane in two tropical estuaries in a peat-dominated region of northwestern Borneo. *Biogeosciences*, 13(8), 2415-2428.
- Navarro, G., Gutiérrez, F. J., Díez-Minguito, M., Losada, M. A., y Ruiz, J. (2011). Temporal and spatial variability in the Guadalquivir estuary: a challenge for real time telemetry. *Ocean Dynamics*, 61(6), 753-765.
- Navarro, G., Huertas, I. E., Costas, E., Flecha, S., Díez-Minguito, M., Caballero, I., ... y Ruiz, J. (2012). Use of a real-time remote monitoring network (RTRM) to characterize the Guadalquivir estuary (Spain). *Sensors*, 12(2), 1398-1421.
- Officer, C. B. (1979). Discussion of the behaviour of nonconservative dissolved constituents in estuaries. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 9(1), 91-94.
- Pachauri, R. K., Allen, M. R., Barros, V. R., Broome, J., Cramer, W., Christ, R., ... y Dubash, N. K. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2014). *Climate change 2014: synthesis report*. Geneva, Switzerland and IPCC.
- Portmann, R. W., Daniel, J. S., y Ravishankara, A. R. (2012). Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 367(1593), 1256-1264.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., ... y Watson, A. (2005). Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. *The Royal Society*.
- Raymond, P. A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., McDonald, C., Hoover, M., ... y Kortelainen, P. (2013). Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 503(7476), 355.
- Redfield, A. C. (1934). On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. *James Johnstone memorial volume*, 176-192.
- Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107(2), 486-513.
- Reindl, A. R., y Bolalek, J. (2014). Methane flux from sediment into near-bottom water and its variability along the Hel Peninsula-Southern Baltic Sea. *Continental Shelf Research*, 74, 88-93.
- Ribas-Ribas, M., Gómez-Parra, A., y Forja, J. (2011). Air-sea CO₂ fluxes in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (southwest Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 123(1-4), 56-66.
- Rodríguez-Ramírez, A., Villarías-Robles, J. J., Pérez-Asensio, J. N., y Celestino-Pérez, S. (2019). The Guadalquivir Estuary: Spits and Marshes. *The Spanish Coastal Systems*, 517-541.
- Ruiz, J., Polo, M. J., Díez-Minguito, M., Navarro, G., Morris, E. P., Huertas, E., ... y Losada, M. A. (2015). The Guadalquivir estuary: a hot spot for environmental and human conflicts. *Environmental Management and Governance*, 199-232.
- Sarmiento, J. L., y Gruber, N. (2002). Sinks for anthropogenic carbon. *Physics today*, 55(8), 30-36.

- Seitzinger, S. P., Kroeze, C., y Styles, R. V. (2000). Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere Global Change Science*, 2(3), 267- 279.
- Sierra, A., Jiménez-López, D., Ortega, T., Ponce, R., Bellanco, M. J., Sánchez-Leal, R., ... y Forja, J. (2018). Distribution of N₂O in the eastern shelf of the Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Science of the Total Environment*, 593, 796-808.
- Sierra, A., Jiménez-López, D., Ortega, T., Ponce, R., Bellanco, M. J., Sánchez-Leal, R., ... y Forja, J. (2017). Spatial and seasonal variability of CH₄ in the eastern Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Science of the Total Environment*, 590, 695-707.
- Statham, P. J. (2012). Nutrients in estuaries-an overview and the potential impacts of climate change. *Science of the total environment*, 434, 213-227.
- Stein, L. Y. y Yung, Y. L. (2003). Production, isotopic composition, and atmospheric fate of biologically produced nitrous oxide. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31(1), 329-356.
- Stenke, A., y Grewe, V. (2005). Simulation of stratospheric water vapor trends: impact on stratospheric ozone chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(5), 1257-1272.
- Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G. K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., ... y Midgley, P. M. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2013). *Climate change 2013: The physical science basis*. United Kingdom and New York: Cambridge University Press.
- Sturm, K., Grinham, A., Werner, U., y Yuan, Z. (2016). Sources and sinks of methane and nitrous oxide in the subtropical Brisbane River estuary, South East Queensland, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 168, 10-21.
- Sulzman, E. W. (2000). The carbon cycle. *University Corporation for Atmospheric Research.*, Boulder, Colorado.
- Sundquist, E. T. (1993). The global carbon dioxide budget. *Science*, 934-941.
- Tamooih, F., Borges, A. V., Meysman, F., Van den Meersche, K., Dehairs, F., Merckx, R., y Bouillon, S. (2013). Dynamics of dissolved inorganic carbon and aquatic metabolism in the Tana River basin, Kenya. *Biogeosciences*, 10, 6911-6928.
- Upstill-Goddard, R. C. (2006). Air-sea gas exchange in the coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3), 388-404.
- Upstill-Goddard, R. C., y Barnes, J. (2016). Methane emissions from UK estuaries: Re-evaluating the estuarine source of tropospheric methane from Europe. *Marine Chemistry*, 180, 14-23.
- Wanninkhof, R. (2014). Relationship between wind speed and gas Exchange over the ocean revisited. *Limnology and oceanography: Methods*, 12, 2014, 351-362.
- Weiss, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3), 203-215.
- Weiss, R. F. y Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8(4), 347-359.
- Wiesenburg, D. A. y Guinasso Jr, N. L. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4), 356-360.
- Wollast, R. (1998). Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. *The sea*, 10, 213-252.